Libros de Cátedra

Fisicoquímica básica

Alberto L. Capparelli

e
exactas

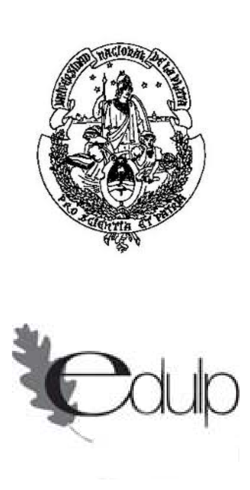
FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS





FISICOQUÍMICA BÁSICA

Alberto L. Capparelli



2013

Capparelli , Alberto Luis
Fisicoquímica básica. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2013.
E-Book.

ISBN 978-950-34-0972-5

1. Física. 2. Química. 3. Enseñanza Universitaria. I. Título
CDD 530.711

Fecha de catalogación: 12/06/2013

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP





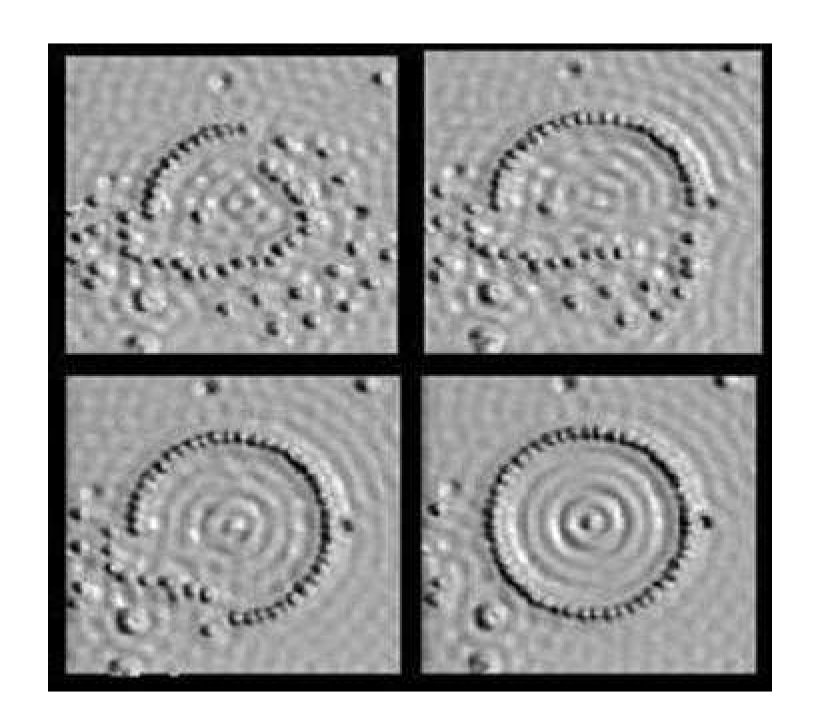
Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata

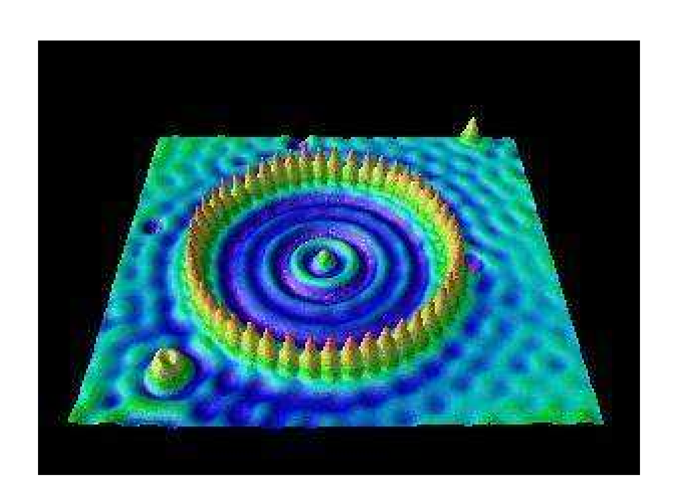
47 N.º 380 / La Plata B1900AJP / Buenos Aires, Argentina
+54 221 427 3992 / 427 4898
editorial@editorial.unlp.edu.ar
www.editorial.unlp.edu.ar

Edulp integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2013
La Plata, Buenos Aires, Argentina
ISBN 978-950-34-0972-5

FISICOQUÍMICA BÁSICA





Alberto L. Capparelli

Figura de la carátula
Átomos de hierro adsorbidos sobre una superficie (111) de cobre formando un símil a un corral de 14,3 nm de diámetro. La temperatura de trabajo es de 4 K.
La imagen muestra el contorno de la densidad local de estados electrónicos y no figuras de átomos.
La imagen superior muestra átomo por átomo la construcción del corral sobre la superficie.
Fuente: STM Gallery, from the IBM Almaden Research Center Visualization Lab Home Page: http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html.

Fisicoquímica Básica, Alberto L. Capparelli. La Plata, Argentina, 2013

Dedico este trabajo a Vicente, Lola, Máximo y Juana por las alegrías que me aportan en esta etapa de mi vida.

"Those of us who teach physical chemistry must be well versed in its mathematical superstructure, at least in its broader aspects, even if we are not familiar with every detail…"

"At the same time it has to be recognized that competent and even outstanding research in physical chemistry can sometimes be done by people who are somewhat deficient in mathematical skills, ….. Michael Faraday is the obvious example; more recently Norrish was able to win a Noble Prize in this way,… Such people, however, are rather exceptional, and one cannot escape the conclusion that a sound education in physical chemistry, and indeed all branches of chemistry, must have a strong mathematical basis."

Keith J. Laidler, "The world of the physical chemistry", Oxford University Press (1995)

Aquellos que enseñan fisicoquímica deben estar bien interiorizados en su superestructura matemática, al menos con sus aspectos más amplios, aún cuando no estén familiarizados con cada detalle.

Al mismo tiempo, es un hecho reconocido que la investigación en fisicoquímica puede, en algunos casos, ser realizada por personas con habilidades matemáticas deficientes,. …Michael Faraday es el ejemplo más evidente; en fecha más reciente, (Ronald G.W.) Norrish obtuvo el Premio Nobel (de Química, 1967). Sin embargo, este tipo de personas son más bien excepcionales, y uno no debe pasar por alto que una buena formación en fisicoquímica, e indudablemente en todas las ramas de la química, debe apoyarse en una sólida formación matemática.

Keith J. Laidler, "El mundo de la fisicoquímica", Oxford University Press (1995) -Traducción del autor.

AGRADECIMIENTOS

Muchas personas han contribuido e incentivado para abocarme a la elaboración de un texto de estas características a partir de los borradores que me elaboré como material de clases en tantos años de enseñanza de esta disciplina, así como por los distintos comentarios de docentes y colegas que me acercaron sus opiniones sobre este material. En particular, deseo expresar mi agradecimiento a los Dres. Adela E. Croce, Laura Villata, Ricardo Tucceri y Walter Triaca por la lectura de los distintos capítulos de este libro, así como a todos alumnos y graduados cuyas opiniones y observaciones me permitieron introducir modificaciones en su contenido. Asimismo, extiendo el agradecimiento al Mag. Danilo Fernández Ríos, quien colaboró eficazmente en la recolección de parte de la bibliografía empleada en la preparación de los problemas que se presentan en los distintos capítulos.

Hay dos personas que merecen una atención particular por la asistencia que me han prestado en la adecuación del libro a las pautas de edición requeridas por la Editorial de la UNLP. La colaboración de la Sra. Silvia Moya y de la Srta. Luciana Galli fue notable por sus positivos aportes en la edición y por sus valiosas correcciones, las que fueron volcadas en el texto. Esto ha permitido corregir imperfecciones, y soy consciente de que aún subsisten otras, más allá del considerable esfuerzo que realizaran en esta etapa de edición.

Asimismo, agradezco a las autoridades de la UNLP haberme permitido concretar este trabajo.

Un recuerdo especial a mis maestros, los doctores. E. E. Castellano y E. J. Sicre, de quienes aprendí el compromiso con la docencia y los ideales en el desempeño como universitario.

INDICE

Capítulo 1
Introducción. Concepto de equilibrio

Capítulo 2
Comportamiento de gases reales a bajas presiones. Bases experimentales para el modelo de gas ideal

Capítulo 3
Teoría cinética del gas ideal. Ley de distribución de velocidades de Maxwell y de energía de Maxwell-Boltzmann. Principio de equipartición. Capacidades caloríficas de gases y sólidos

Capítulo 4
Gases reales

Capítulo 5
Termodinámica del equilibrio. Primer principio de la termodinámica

Capítulo 6
Termoquímica. Aplicaciones del primer principio de la termodinámica a reacciones químicas

Capítulo 7
Segundo principio de la termodinámica

Capítulo 8
Aplicaciones del segundo principio de la termodinámica

Capítulo 9
Energía libre en sistemas reales. Fugacidad

Capítulo 10: Propiedades molares parciales. Potencial químico

Capítulo 11: Soluciones. Mezclas de gases. Propiedades coligativas. Ley de Raoult. Soluciones ideales.

Capítulo 12. Termodinámica de soluciones ideales y reales. Actividad. Modelo de van Laar para soluciones reales

Capítulo 13. Equilibrio químico y tercer principio de la termodinámica

Capítulo 14
Termodinámica de electrolitos - Electroquímica de equilibrio. Propiedades termodinámicas de iones en solución.

Capítulo 15
Sistemas electroquímicos. Potenciales de electrodo. Tipos de electrodos. Pilas. Potenciales normales de electrodo

Capítulo 16
Colisiones moleculares. Frecuencia de colisión (z), número total de colisiones por unidad de tiempo y de volumen

Capítulo 17
Fenómenos de transporte

Capítulo 18
Fenómenos de transporte en soluciones de electrolitos

Capítulo 19

Cinética Química

Capitulo 20
Elementos de estructura de sólidos y líquidos

PREFACIO

El presente texto cubre los aspectos fundamentales de un curso básico de Fisicoquímica General para estudiantes de Ciencias Exactas (Química, Bioquímica, Biotecnología y Farmacia), Ingeniería Química y ciencias afines.

Si bien existen textos de carácter general, el que se propone aquí está basado en más de 30 años de actividad docente desarrollada por el autor en el ámbito de la la UNLP en este campo de la química. El libro, como tal, cubre aspectos básicos y aplicados de la fisicoquímica general, tratando de orientar al estudiante en aquellos temas que presentan mayores dificultades en la comprensión de los conceptos que se enseñan como parte de un curso básico e introductorio de fisicoquímica. En este aspecto, este libro no cubre los capítulos de estructura molecular, espectroscopía, termodinámica estadística y fisicoquímica de superficies.

Por lo tanto, el texto se sustenta sobre tres aspectos centrales: la descripción macroscópica de los fenómenos, el establecimiento de correlaciones entre los fenómenos observados así como la formulación de hipótesis, modelos y teorías para explicar los hechos experimentales. Se busca mostrar las limitaciones implícitas en los modelos, con el fin de establecer una dinámica entre lo que se observa y lo que se pretende describir en términos de los mismos.

En el desarrollo de los temas, la ejercitación y la resolución de problemas está incluida explícitamente en el texto, enfatizando los aspectos en los cuales el estudiante presenta sistemáticamente mayores dificultades de comprensión de las ideas centrales.

Aquellos temas que se fundamentan en herramientas más elaboradas, se presentan en forma de Anexos para no entorpecer el desarrollo de los aspectos más básicos.

A diferencia de los textos recomendados en cursos tradicionales de Fisicoquímica, el que aquí se propone es más detallado que aquéllos. En efecto, en el presente libro se incluyen las deducciones completas y se explican conceptos que se mencionan en la mayoría de los textos tradicionales sin discusión detallada.

En el desarrollo de los capítulos en que se agrupan los temas, bajo la forma de ejercicios, ejemplos y problemas, se ilustran las ideas que se describen previamente. El número de ejercitaciones y problemas resueltos incluyen gráficos y figuras con las explicaciones correspondientes.

Los distintos temas que se tratan en el texto se sustentan en los conceptos introductorios de Química, de Física General, Matemática y Estadística básica.

La fisicoquímica como disciplina tiene una dinámica de crecimiento y está presente en otros campos de las ciencias, como la biología, bioquímica, las ingenierías, las biomedicinas para mencionar algunas de ellas.

En el texto se ha tratado de introducir algunas notas históricas para que el estudiante ubique en el tiempo las contribuciones de los científicos más representativos en el desarrollo del conocimiento de la fisicoquímica.

Se ha buscado mantener un sistema combinado de unidades recomendadas por el sistema internacional y el empleado en forma cotidiana en el lenguaje técnico.

El texto se plantea en capítulos que cubren los siguientes aspectos:

En los capítulos 1 a 4 se abarcan las nociones básicas sobre equilibrio, en particular los equilibrios de fase. En el capítulo 1, se desarrollan los aspectos macroscópicos asociados con distintos tópicos para integrar e interrelacionar las nociones básicas aprendidas en cursos de Química General y Física con los objetivos de la fisicoquímica. En el capítulo 2, se analizan las propiedades de los sistemas gaseosos a bajas presiones, y se introduce al estudiante en la metodología que conduce al modelo de gas ideal a partir del análisis del

comportamiento experimental. En el capítulo 3, se desarrollan los aspectos básicos de la teoría cinética de los gases y la ley de distribución de velocidades de Maxwell, la ley de distribución de energía de Maxwell-Boltzmann, el principio de equipartición y las consecuencias de sus limitaciones. En el capítulo 4 se tratan los aspectos fenomenológicos de los gases reales como función de la presión, volumen y temperatura. Se describen los tipos de representaciones gráficas en dos dimensiones del comportamiento experimental, así como las leyes empíricas para sistematizar su estudio y las representaciones matemáticas que se emplean para describir en términos de los desarrollos del virial. Finalmente a través del modelo de gas de van der Waals, se analizan las ventajas y limitaciones propias en la formulación de hipótesis para describir los comportamientos experimentales.

La termodinámica es una de las centrales en el campo de la física, de la química, de las ciencias biológicas y de la ingeniería. El estudio termodinámico de los sistemas materiales es uno de los aspectos fundamentales para el tratamiento de los sistemas materiales en el campo de la fisicoquímica. Los primeros dos principios de la termodinámica se desarrollan en los capítulos 5 a 9. En los capítulos 5 y 6 se introduce al estudiante en el primer principio y sus aplicaciones a procesos físicos y químicos, en particular los aspectos relacionados con termoquímica. En los capítulos 7 y 8 se discute el segundo principio de la termodinámica, se introduce la función entropía y sus aplicaciones, y las funciones energías libres de Gibbs y de Helmholtz. En el capítulo 9 se discutirá el tratamiento de la energía libre en sistemas reales y las condiciones generales del equilibrio termodinámica.

Con los fundamentos previos, en el capítulo 10 se encarará el tema de sistemas de multicomponentes introduciendo la composición como una variable. Se definen las propiedades molares parciales y en particular volúmenes molares parciales y el potencial químico. En el capítulo 11 se tratarán mezclas ideales de gases, la ley

de Raoult asociada con las propiedades coligativas y se define solución ideal. Se reserva para el capítulo 12 el tratamiento termodinámico de las soluciones ideales y reales, así como la introducción del concepto de actividad y de factor de actividad en soluciones de no electrolitos y su medida a partir de la información termodinámica. En este capítulo, se discute el modelo de van Laar para soluciones reales.

En el capítulo 13 se trata el tema del equilibrio químico homogéneo y heterogéneo. Se introduce la constante de equilibrio termodinámica y se analizan los factores que la afectan. Si bien el tercer principio de la termodinámica puede tratarse en forma separada, se lo incluye como un punto asociado a de este capítulo.

La termodinámica de las soluciones de electrolitos se discute en el capítulo 14 y se desarrolla la teoría de Debye-Hückel. Electrodos y pilas, como parte de la electroquímica del equilibrio, se tratan en el capítulo 15.

La dinámica de las colisiones moleculares y los conceptos de camino libre medio, frecuencia de colisión, número de colisiones por unidad de volumen y de tiempo, colisiones con restricción en la energía se reservan para el capítulo 16.

En el capítulo 17 se encaran los fenómenos de transporte en gases, líquidos y soluciones de macromoléculas donde se presentan los aspectos básicos, tratados desde el punto de vista fenomenológico y microscópico. En la sección destinada a los *fenómenos de transporte en gases* se analiza el concepto del equilibrio local aplicable a su descripción para luego discutir los modelos basados en la teoría cinética de la viscosidad, conductividad térmica y difusión. Para la discusión de los *fenómenos de transporte en fase líquida* (viscosidad y difusión) se considera el movimiento browniano y se deduce la ecuación de Stokes-Einstein. Como parte de los *fenómenos de transporte en soluciones de macromoléculas* se discuten las

medidas de viscosidad y la evaluación del peso molecular de estos sistemas moleculares.

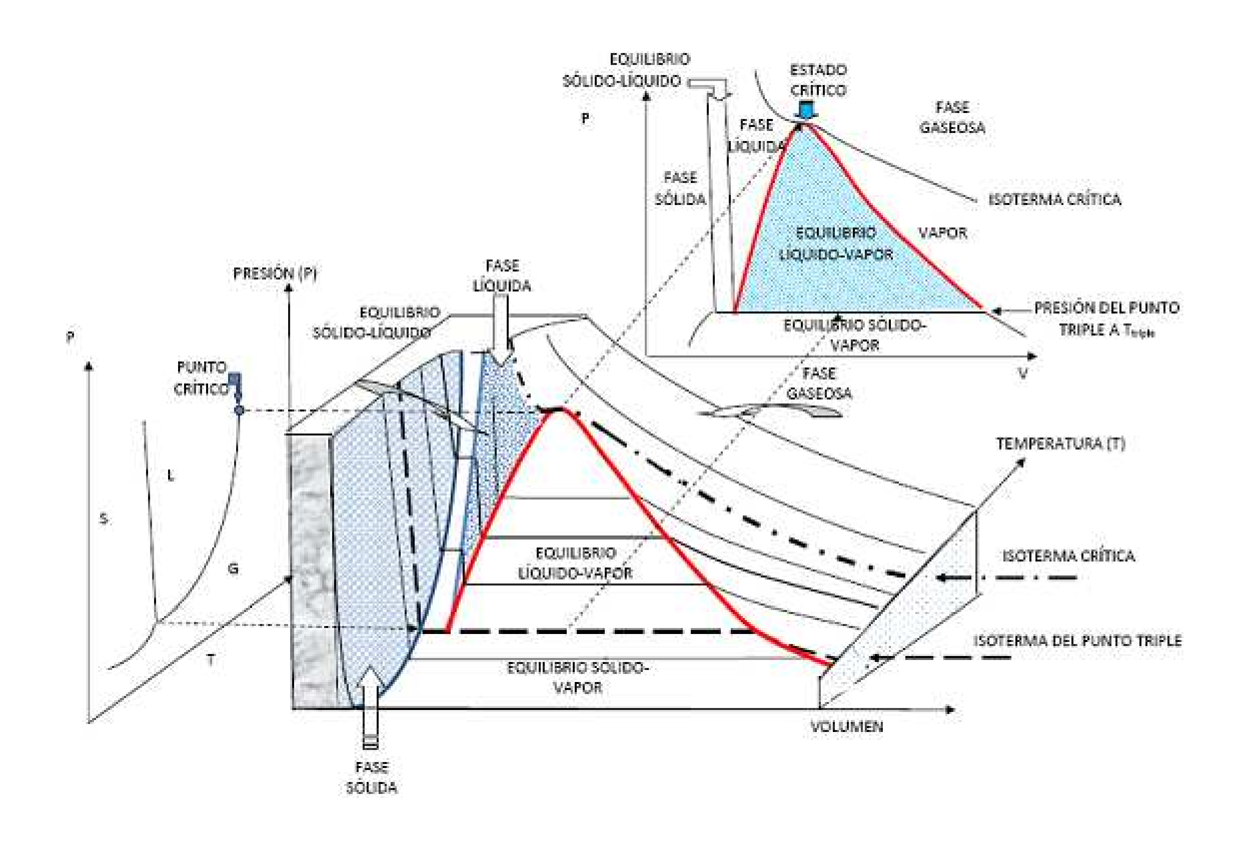
Se deja para el capítulo 18 el análisis de los *fenómenos de transporte de soluciones de electrolitos* y las leyes que los describen, se estudian las movilidades iónicas, los factores que las afectan y se desarrolla el modelo simplificado de Debye-Hückel-Onsager y sus limitaciones en el análisis de este tipo de soluciones.

El capítulo 19 se cubren los temas de cinética química formal y los elementos de la teoría del complejo activado, mientras que los capítulos 20 y 21 están destinados a presentar los elementos de estructura de sólidos y de líquidos.

Finalmente un comentario sobre el sistema de unidades. En el texto se han empleado básicamente las recomendadas por el sistema internacional (SI), combinando también aquéllas que son de uso frecuente en el lenguaje técnico. En estos casos, se indican las equivalencias correspondientes con las recomendadas por el SI.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN- CONCEPTO DE EQUILIBRIO



POTENCIALES DE INTERACCIÓN. CONCEPTO DE FUERZAS DE INTERACCIÓN

ESTADOS DE AGREGACIÓN. CONCEPTO DE FASE Y DE ECUACIONES DE ESTADO DE FASE

Capítulo 1
Introducción. Concepto de equilibrio

1.1 Objetivos de la Fisicoquímica

La fisicoquímica es uno de los capítulos centrales de la química. Sus objetivos principales en términos generales son:

- ✓ estudiar los principios que gobiernan las propiedades y el comportamiento a nivel ***macroscópico y microscópico*** de los sistemas de interés en el campo de las ciencias químicas y biológicas;
- ✓ estudiar procesos a nivel ***mesoscópico***, esto es, aquellos sistemas que se encuentra en la interfase comprendida entre los niveles macroscópico y microscópico, por su interés básico y aplicado.
- ✓ desarrollar e interpretar las modernas técnicas empleadas para determinar la estructura y propiedades de la materia;
- ✓ fundamentar y establecer las bases de los desarrollos analíticos y tecnológicos.

La enseñanza de la fisicoquímica en un curso básico se sustenta en tres grandes temas:

- ✓ *el estado de equilibrio de los sistemas materiales y el análisis de las variables macroscópicas y los factores termodinámicos que lo afectan;*
- ✓ *el comportamiento de los sistemas cuando se los aparta del equilibrio. Esto genera una serie de transformaciones que se agrupan en los fenómenos de transporte por un lado y en la cinética química por el otro;*
- ✓ *el conocimiento de la estructura de la materia para describir la forma en que átomos y moléculas, a través de sus propiedades moleculares, determinan el comportamiento del estado de equilibrio, los fenómenos de transporte y la cinética química.*

La construcción de la fisicoquímica requiere de una serie de herramientas propias de la física, matemática y sin lugar a dudas de la química, razón de ser de la disciplina.

La estructura básica de la fisicoquímica puede resumirse en la Fig. 1.1, que fue adaptada de la Sociedad de Fisicoquímica Alemana (Bunsengeselschaft für physikalische Chemie):

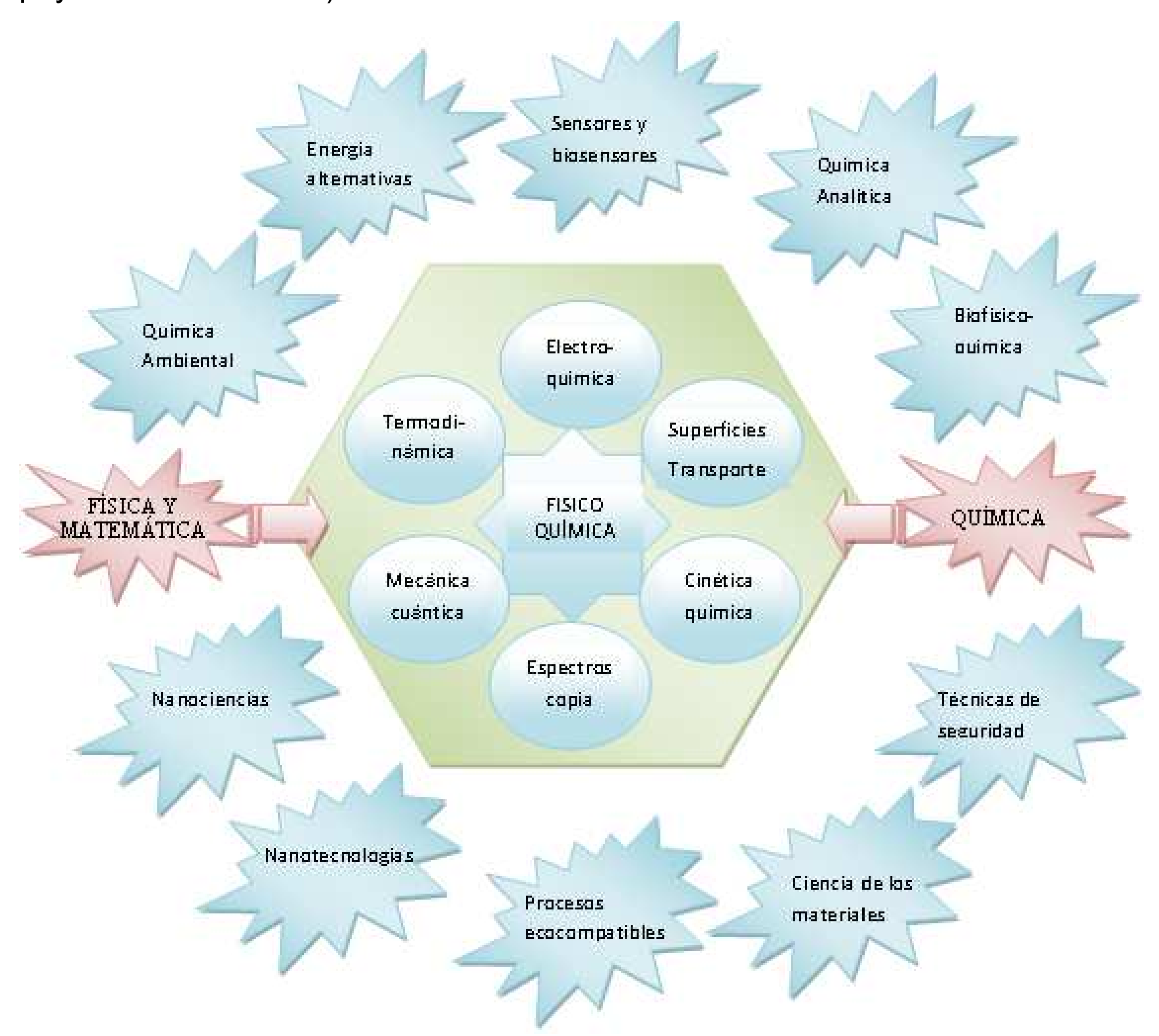


Fig. 1.1: *Estructura básica de la Fisicoquímica*.

Los conocimientos que provienen de la físico-matemática y de la química, conforman las bases de la termodinámica química, la química cuántica, las espectroscopias y espectrometrías moleculares, la electroquímica, la cinética química, los fenómenos de superficies y de transporte. Productos de los principios básicos de estos capítulos se proyectan hacia otras áreas, en particular nanociencias y nanotecnología, ciencia de los materiales, energía, química analítica, química orgánica, química inorgánica, química de macromoléculas, etc.

1.2 Estructura del texto

Para su desarrollo, se ha elegido un esquema de presentación basado en la combinación de herramientas macroscópicas para la presentación de los distintos capítulos, y para luego desarrollar los modelos y teorías que permitan una interpretación basada en leyes y principios de la física microscópica.

Los capítulos centrales en los que se desarrollará este curso cubren:

1.2.1 Propiedades de la materia. Gases

Se analizarán las propiedades de la fase gaseosa, el comportamiento experimental de los gases diluidos (en el límite de bajas presiones) para elaborar el modelo más simple que describa su comportamiento (gas ideal).

En un segundo nivel se elaborarán las bases de la teoría cinética del gas ideal y se cimentarán las bases experimentales para la teoría cinética de los gases. De particular interés será el análisis de la distribución de energías moleculares y del principio de equipartición de la energía.

Luego se avanzará en la descripción las sustancias reales en un amplio intervalo de temperatura y de presiones, para avanzar en el impacto de las fuerzas intermoleculares sobre estos sistemas.

Del estudio de los gases reales se obtendrán algunas conclusiones empíricas para sistematizar el comportamiento observado y finalmente se desarrollarán distintos tipos de modelos, con particular énfasis en el llamado modelo de Van der Waals.

1.1.2 Termodinámica del equilibrio

- ✓ Principios de la termodinámica macroscópica. En este nivel se estudiarán las leyes de conservación de la energía (Primer Principio de la Termodinámica) y de las condiciones que permitan evaluar la espontaneidad de los procesos físicos y químicos (Segundo Principio de la Termodinámica).
- ✓ Transformaciones físicas de las sustancias, puras. Termodinámica de mezclas. Potencial químico. Con las bases de los dos principios de la

termodinámica se estudiarán sistemas de uno y varios componentes. Se introducirá el concepto de potencial químico y las condiciones de equilibrio para sistemas de varias fases en equilibrio.

- ✓ Soluciones ideales. Propiedades coligativas. Soluciones reales. Concepto de actividad. Se estudiarán las propiedades de las soluciones, de los modelos de soluciones ideales y reales. Se discutirá el modelo más sencillo para describir las soluciones reales.
- ✓ Transformaciones de fase.
- ✓ Termodinámica de las reacciones químicas.
- ✓ Equilibrio químico.
- ✓ Electroquímica.

1.1.3 Fenómenos de transporte y cinética química

- ✓ Nociones básicas de los fenómenos de transferencia en gases, líquidos y soluciones de electrolitos.
- ✓ Cinética química formal. Concepto de velocidad, ley de velocidad, orden de reacción, molecularidad y mecanismo. Cinética de reacciones complejas. Efecto de la temperatura. Ecuación de Arrhenius. Nociones de la teoría del complejo activado.

1.1.4 Elementos de estructura de sólidos y de líquidos

- ✓ Sólidos cristalinos. Red cristalina. Tipos de redes. Redes de Bravais.
- ✓ Difracción de rayos X. Ley de Bragg. Indexado de un cristal.
- ✓ Líquidos. Nociones de la estructura de líquidos. Función de distribución radial. Número de solvatación.

En el desarrollo del texto se buscará establecer correlaciones entre magnitudes fisicoquímicas con el fin de sistematizar la descripción de los comportamientos experimentales. Esto nos llevará a enunciar reglas, leyes, principios y teorías, las que resulta conveniente diferenciar para entender que muchas de ellas no son enunciados generales aplicables en forma indiscriminada, o se formularán hipótesis, muchas de ellas con el fin de simplificar el problema tratado,

limitando el alcance de validez de las conclusiones resultantes de su aplicación.

Por este motivo, trataremos de establecer algunas diferencias entre reglas, leyes, hipótesis y teorías.

1.2 Reglas, leyes, hipótesis y teorías.

1.2.1 Reglas

Las mismas enuncian relaciones no siempre generales. Ejemplos:

- Regla de Trouton, que establece que en sustancias puras que no se asocien en fase líquida y/o gaseosa, la entalpía de vaporización molar $\Delta_m H^{\varnothing}$ a la temperatura de ebullición normal ($p^{\varnothing}$ = 1 bar, aunque en el texto se utilizará con frecuencia la unidad de 1 atm) es directamente proporcional a la temperatura de ebullición normal Te. El cociente $\Delta_m H^{\varnothing}/Te \approx 10{,}5$ R, siendo R la constante general de los gases. Esta regla es de utilidad para estimar la entalpía de vaporización de sustancias puras conociendo la temperatura de ebullición normal o bien estimar la temperatura de ebullición de una sustancia que se descompone por calentamiento a partir del conocimiento de la entalpía de vaporización evaluada a partir de medidas de la dependencia con la temperatura de la presión de vapor en la región de temperaturas inferiores a la que comienza el proceso de descomposición.
- Regla de Pauling de los radios cristalinos en sólidos iónicos. Esta establece una correlación geométrica sencilla entre el cociente de los radios iónicos de cationes y aniones, que permite inferir como es la mejor manera disposición espacial de estos iones en un retículo cristalino.
- Regla de Hund, planteada para el estudio de estados electrónicos de moléculas, que establece que aquellos estados electrónicos que presenten el mayor número de electrones desapareados son energéticamente más estables.

Sin embargo, estas reglas sirven de orientación y las excepciones suelen ser muy numerosas. El no cumplimiento de la regla es también una orientación de los factores no considerados al establecer la correlación entre las magnitudes

fisicoquímicas involucradas en la misma. Por ejemplo, en el caso de agua, la regla de Trouton no se cumple. La búsqueda de una explicación por la cual no se cumple la regla está en la existencia de enlaces hidrógeno entre las moléculas de agua, tanto en la fase líquida como gaseosa.
En el caso de las excepciones a la regla de Pauling, por ejemplo, pueden indicar el carácter parcialmente covalente de las interacciones entre los iones.
Aún reglas muy bien aceptadas como la de Hund presentan excepciones importantes.

1.2.2 Leyes

Estas enuncian resultados generales resultantes de la observación experimental *dentro de los límites en el que se han efectuado dichas observaciones*. Entre ejemplos posibles, podemos incluir las leyes de Newton, entre otras.
Sin embargo, muchas leyes aceptadas como buenas herramientas de estudio, pueden presentar fallas internas muy importantes. Por ejemplo, la dependencia de la masa inercial con la velocidad de la partícula es importante a altas velocidades –cercanas a la de la luz-. Un marco de referencia de una ley puede ser incorrecto y debe ser reemplazado por un nuevo paradigma que incluya al anterior como caso de referencia. Por ejemplo, la mecánica de Newton es un caso particular de bajas velocidades de la mecánica relativista.

1.2.3 Hipótesis

En general estas constituyen una formulación de conjeturas razonables para explicar los fenómenos observables en términos de conceptos físicos y químicos fundamentales para dar sustento a una ley.
Muchas de éstas conducen a modelos, como lo son el caso del modelo de gas ideal, modelo de gases reales tal como lo es el formulado por Van der Waals, el modelo del átomo de Bohr para explicar la estructura de los espectros electrónicos del átomo de hidrógeno, o el uso de construcciones electrónicas para describir los enlaces moleculares tipo sigma o pi entre núcleos en una molécula.

La construcción de modelos es de mucha utilidad para sistematizar los análisis, pero son siempre simplificaciones y no deben ser considerados como situaciones físicas consolidadas.

Por ejemplo, a la luz de la mecánica cuántica, el modelo que describe el comportamiento de los electrones a partir de su movimiento en trayectorias bien definidas es insostenible. Además, algunos resultados de estudios de la estructura electrónica permiten la construcción de las funciones orbitales p_x, p_y, p_z que son nociones muy empleadas por los químicos. Sin embargo, su utilización sin comprender el proceso que condujeron al modelo aplicado es un problema muy serio en la enseñanza de la química, que determina la creación de ideas que se mantienen en el tiempo y limitan la incorporación de otras nuevas que superen a las anteriores.

Charles A. Coulson, uno de los químicos teóricos que en la primera mitad del siglo XX contribuyó de manera importante al desarrollo de la estructura molecular aplicada a problemas de la química en general, refiriéndose a sus propias contribuciones sobre enlaces moleculares, comentó que estas imágines le parecían tan reales y de utilidad incuestionable por su potencial, que hasta él mismo creía en ellas. Sin embargo, Coulson era consciente de que los enlaces químicos como tales no constituían algo real, y que su representación provenía de su propia imaginación. En sus propias palabras: ***"sometimes it seems to me that a bond between two atoms has become so real, so tangible, and so friendly, that I can almost see it. Then I awake with a little shock, for a chemical bond is not a real thing. It does not exist. No one has ever seen one. No one ever can. It is a figment of our own imagination".*** (Fuente: Stephen K. Ritter, “The Chemical Bond”, *Chemical & Engineering News,* 85(5), January 29, 2007). Un análisis más actualizado puede consultarse en el trabajo de Philip Ball, “Beyond the bond”, Nature, enero, 469, 26-28 (2011).

Un aspecto a tener en cuenta es que los modelos suelen ser ideas que potencian nuevos descubrimientos, pero es importante no cristalizarlos como verdades incuestionables.

Toda hipótesis debe ser sujeta a verificaciones experimentales. Una hipótesis imposible de ser contrastada experimentalmente limita o anula los alcances del modelo en desarrollo. Existen hipótesis que simplifican considerablemente el tratamiento de un determinado tipo de problema, pero que conducen a resultados contrastables experimentalmente. Este es el caso del modelo desarrollado por Peter Debye y Erich Hückel para describir el comportamiento de las soluciones de electrolitos.

La verificación de las hipótesis así como la determinación del alcance y capacidad predictiva de las mismas, puede conducir a nuevos avances en el campo del conocimiento.

El abuso en el uso de modelos suele ser un factor contraproducente en la enseñanza de las ciencias químicas en general. No se debe cristalizar en forma dogmática una buena idea o modelo para describir hechos observados en la naturaleza.

1.2.4 Teorías

Las teorías son el resultado de hipótesis y modelos exitosos que explican en un sentido muy amplio distintos tipos de fenómenos físicos, químicos y/o biológicos.

Sin embargo, las teorías aceptadas como tales en una época pueden ser descartadas en otra. Es justamente esta dinámica la base del progreso en el conocimiento científico y el desarrollo de las nuevas tecnologías.

1.3 Concepto de equilibrio

Antes de avanzar en este capítulo, conviene introducir algunas definiciones que forman parte de la nomenclatura empleada en distintas partes del texto.

1.3.1 Sistema

Se entenderá así a una región determinada del universo que se separa de las restantes (entorno) por paredes que pueden ser permeables o impermeables a

la transferencia de energía y de materia.

Se dirá que un ***sistema es cerrado*** cuando esté separado del conjunto por paredes impermeables a la transferencia de materia. Esta condición no impide la transferencia de energía. En contraposición, un ***sistema abierto*** es aquel que permite también la transferencia de materia con su entorno.

Un **sistema aislado** se caracteriza porque frente a transformaciones que ocurran en su seno, no tiene posibilidades de que existan flujos de ninguna forma de energía y de materia hacia o con otras regiones con las que puede potencialmente entrar en contacto. Un sistema aislado constituye un universo por sí mismo.

1.3.2 Equilibrio estable y metaestabilidad

Los sistemas pueden experimentar cambios en sus propiedades macroscópicas. Este cambio o transformación puede ser de naturaleza física (por ejemplo, la mezcla de dos líquidos) o química (por ejemplo, la corrosión de un metal por la acción de un ácido). Estos cambios se pueden seguir si se evalúa alguna magnitud macroscópica como la presión, el estado térmico, la concentración de alguna especie química, etc. en función del tiempo. Se alcanza una situación donde esta transformación se detiene y las variables macroscópicas no experimentan cambios posteriores. A esta situación se la denomina el estado de equilibrio del sistema. Por ejemplo, si en un recipiente cerrado se incorpora un líquido, una fracción del mismo se evaporará hasta que la cantidad de moléculas por unidad de volumen en ambas fases se mantenga constante. El estado que se alcanza es un estado de equilibrio, y nos interesarán los estados de equilibrio termodinámico por sus implicancias en el desarrollo de numerosas ideas en el campo de la fisicoquímica.

El estado de equilibrio se asocia con un número muy elevado de partículas distribuidas aleatoriamente, como el que puede observarse en una masa de gas confinada en un recipiente o una botella de agua. Mientras no se modifiquen externamente las variables macroscópicas que puedan caracterizar estos estados, sea por calentamiento o incorporación de gases o líquidos en

esos recipientes, no se observarán cambios en el tiempo.

Sin embargo, existen situaciones muy interesantes que deben considerarse. El elemento carbono sólido se presenta a temperatura y presión ambientes en dos formas cristalinas naturales, descriptas por la distribución de los átomos de carbono en el retículo cristalino. Estas son las variedades alotrópicas reconocidas como diamante y grafito. Una situación interesante se presenta al calentar ambas formas en un horno en el que se ha practicado vacío o se ha incorporado un gas inerte como He, hasta que se alcanzan las temperaturas a las que estas formas se transforman en líquido. La presencia de un gas inerte evita que el carbono pueda reaccionar químicamente con los componentes en el gas.

Las temperaturas de fusión de estas variedades no son iguales, el grafito funde a 3800 K y el diamante a 3823 K. Si se siguen calentando ambos líquidos hasta alcanzar la ebullición, se mide una temperatura de ebullición de 5100 K en ambos líquidos.

La observación macroscópica de ambos sistemas no permite diferenciar tanto los vapores como los líquidos entre sí.

Si ahora se enfría lentamente hasta solidificación, se observará que recién comienza a separarse sólido a 3800 K, y el sólido que se separa en ambos casos es carbono como grafito. Lo mismo ocurrirá si los vapores se inyectan en una cámara enfriada a temperatura ambiente.

Estos experimentos ponen en evidencia los siguientes hechos:

- ✓ a temperatura ambiente o hasta temperaturas cercanas a la de fusión, ambas formas cristalinas pueden almacenarse sin que las variables macroscópicas que describen el estado de equilibrio del grafito y del diamante cambien en el tiempo;
- ✓ en ambos casos, se podría afirmar que se encuentran en estado de equilibrio;
- ✓ sin embargo esto no es así, ya que el calentamiento descripto previamente muestra que si se enfría los líquidos o se condensan los vapores de carbono, en condiciones químicamente inertes, se forma grafito.

Como puede apreciarse, existen condiciones de equilibrio que son más estables que otras. Esta consideración nos lleva distinguir entre dos tipos muy importantes de equilibrios: estable y metaestable. En el caso del carbono grafito, a temperatura y presión ambiente, es la forma estable, ya que se pueden realizar sobre él una serie de cambios físicos sin que evolucione hacia otra forma más estable de equilibrio. En el caso del diamante, todos los cambios no son posibles, uno de ellos es el que hemos descripto previamente.

Sin embargo, si se confinan diamante y grafito, las variables macroscópicas que pueden emplearse para definir el estado de equilibrio no experimentan cambios en el tiempo.

Otro ejemplo de estas características es el azufre sólido, que en condiciones ambientes se presenta en las formas cristalinas ortorrómbica y monoclínica. El azufre rómbico, monoclínico y su vapor pueden interconvertirse reversiblemente a su temperatura de transición, t_t=94,5°C. El azufre monoclínico es estable por encima de esta temperatura.

Consideremos un recipiente formado por dos compartimientos en contacto térmico que contiene el mismo gas separados por un tubo dotado de una llave de paso. Si la densidad del gas en ambos compartimientos es la misma y se abre la llave, no se observan cambios en la densidad del gas en el tiempo a menos que se modifique el estado térmico -temperatura- del conjunto. Luego, este sistema se halla en estado de equilibrio.

Sin embargo, si en las mismas condiciones térmicas la densidad en uno de los compartimientos es mayor que en el otro, cada parte por separado se halla también en equilibrio. Pero si se abre la llave de paso, se observará que hay una transferencia de materia (flujo) desde la región donde la densidad de moléculas es mayor hacia el recipiente donde esta densidad es menor. El sistema no se halla en equilibrio. Pero cuando, en las condiciones térmicas que suponemos no se modifican, el sistema evoluciona hasta el equilibrio, donde se observará que el flujo neto de moléculas se anula. En estas condiciones, el conjunto alcanza un estado de equilibrio que es consistente con las condiciones uniformes de temperatura, presión y densidad. En equilibrio, ninguna de estas variables experimenta cambios en forma espontánea.

Como se discutirá más adelante, el concepto de equilibrio vinculado con el estudio termodinámico de los sistemas materiales juega un papel relevante.

La existencia de gradientes en alguna propiedad termodinámica o variable de estado, aleja a los sistemas de las condiciones del equilibrio. Un gradiente implica que las magnitudes que pueden caracterizar el estado de equilibrio varían a lo largo de al menos una de las direcciones del espacio.

En un sistema la existencia de un gradiente en el estado térmico, en la concentración de moléculas, o en funciones potenciales como campos eléctricos, gravitatorios, magnéticos, etc., determina la aparición de flujos.

Los flujos son las respuestas naturales que se generan dentro del sistema que tiende a restaurarle a las condiciones de equilibrio. Si se eliminan los causales de estos gradientes, el sistema tiende a alcanzar alguna condición de equilibrio.

La ausencia de flujos dentro de un sistema es consistente con las condiciones de equilibrio, en particular, el equilibrio termodinámico.

En un sistema en equilibrio deben darse una serie de condiciones internas que tienen su correlato con otros sistemas que puedan estar en contacto recíproco con el que es objeto de estudio.

Así, deben cumplirse, que al menos, el sistema se halle en:

- equilibrio térmico
- equilibrio mecánico
- equilibrio de fases
- equilibrio químico

Si alguna de estas condiciones no se cumple, tampoco se satisfacen las otras.

Otras condiciones que deben considerarse están relacionadas con la acción de campos magnético, eléctrico, gravitatorio.

Volveremos sobre estos puntos a medida que se requiera.

1.4 Variables y propiedades extensivas e intensivas

Para caracterizar el estado de un sistema material se hace necesario especificar una serie de magnitudes o variables físicas, químicas y fisicoquímicas. Estas variables se agrupan en dos grandes conjuntos. La

modificación de éstas puede generar cambios en el estado de equilibrio del sistema.

- ***Intensivas***, que no dependen de la masa o del número de moles de cada constituyente del sistema. Entre éstas se cuenta la densidad, la presión, la temperatura, el índice de refracción, la tensión superficial, la concentración (en sus distintas expresiones), etc.
- ***Extensivas***, que dependen de la masa o del número de moles de cada constituyente del sistema. A una determinada temperatura y presión, el volumen del sistema depende de su masa. Lo mismo pasa con las distintas magnitudes de interés termodinámico, entre las que se cuenta la energía interna, la entalpía, la entropía, la energía libre, la energía libre, etc.

Pero el cociente entre una propiedad extensiva y la masa o el número de moles se convierte en una propiedad intensiva. Por ejemplo, a 1 atm y 25°C, el volumen molar de una sustancia pura, definido como el cociente de su volumen total al número de moles presentes, es un ejemplo sencillo de este tipo de propiedades.

La capacidad calorífica, esto es la cantidad de energía que debe entregarse a una sustancia para incrementar su temperatura en la unidad, es una propiedad extensiva. Por ejemplo, para incrementar la temperatura de 1000 g de una sustancia pura cualquiera desde t a t+1 (Δt= 1°C=1 K), a 1 atm de presión. Si en su lugar se desea realizar el mismo experimento entre los mismos límites pero sobre 500 g de la misma sustancia, se requiere suministrar la mitad de energía que en el caso previo. El calor específico, definido como la energía suministrada a 1 g de sustancia para incrementar la temperatura en la unidad es una propiedad intensiva. Pero muchas veces conviene expresar estas magnitudes asociadas a 1 mol de sustancia, esto es, aquel que consta de $6.023x10^{23}$ partículas, también conocido como número de Avogradro (N_0).

1.4.1 Presión

La presión es la fuerza que se ejerce perpendicularmente sobre la unidad de área. El **pascal** (Pa) es la unidad recomendada por el Sistema Internacional de Medidas (International System of Measurements, SI,) y reconocida por la

Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)). El ***pascal*** se define como la fuerza de 1 Newton aplicada sobre 1 m^2 de superficie. En términos de las unidades básicas:

$$1\ \mathbf{Pa = 1\ N.m^{-2}} = 1 kg.m^{-1}.s^{-2}$$

Como tal, esta unidad fue adoptada internacionalmente en 1971.
Existen otras unidades de presión que si bien no están recomendadas por el SI, continúan siendo reconocidas por el International Bureau of Weights and Measures (BIPM, edición 2006) por su uso continuo en la vida diaria y su empleo frecuente en distintos campos,

Tabla 1.1: *Unidades de presión y su equivalencia*.

Nombre	Símbolo	Definición	Equivalencia en Pa
atmósfera	atm	1 atm es una medida de la presión a nivel del mar.	$1{,}01325x10^5$
bar	bar	1 bar es igual a la fuerza de 10^6 dina aplicada a 1 cm^2 de superficie	10^5
Torr	Torr	1 Torr = 1/760 atm = 101.325/760 Pa	133,322
psi	psi	14,7 psi (pound per square inch) corresponde a 760,18 Torr	6,894757

Las abreviaturas de aquellas unidades que se emplean en reconocimiento a científicos o en nombres propios (caso de Blas Pascal y Evangelista Torricelli) se escriben con la primera letra en mayúsculas (Pa, Torr). El Torr como unidad se acepta en medida de presiones sanguíneas y la generada por distintos fluidos corporales (1 Torr = 1 mm de Hg, a veces escrito como 1 mm Hg, Council Directive 80/181/EEC, 1979).
Para detalles adicionales del sistema internacional de unidades, se recomienda consultar el sitio oficial de la *Oficina Internacional de Pesos y Medidas* (International Bureau of Weights and Measures, BIPM: www.bimp.org).

1.4.2 Energía y temperatura

La energía es uno de los conceptos primordiales en el estudio de los sistemas

materiales de interés fisicoquímico. La idea de energía, calor y trabajo son relevantes en el estudio de los procesos químicos en general.

Por si misma, la energía es una propiedad inherente de la materia y ésta puede definirse como la capacidad de un sistema para realizar trabajo.

Si se le permite, un sistema cerrado, en el cual la masa total se mantenga constante, puede experimentar durante algún proceso transferencia de energía mecánica con su entorno. Este tipo de transferencia está normalmente asociada con la idea trabajo mecánico.

Cuando se ponen en contacto dos cuerpos cuyos estados térmicos son diferentes, se establece un flujo de energía desde el cuerpo cuyo estado térmico es mayor hacia el de menor estado térmico. Esta transferencia de energía está asociada con el concepto de calor.

La experiencia muestra que la energía no se crea ni se destruye, pero puede transformarse en distintas formas de energías.

En un **sistema aislado** la energía es constante independientemente de las transformaciones que ocurran en él.

En el estudio de los sistemas de interés, la energía está acotada a la energía cinética y la energía potencial. Estas formas de energías contribuyen a la energía total de un sistema.

Sin embargo, un sistema material puede estar en movimiento como un todo y sometido a campos externos, como por ejemplo, los campos gravitatorio, eléctrico y magnético. En la búsqueda de una descripción termodinámica de los sistemas, se busca prescindir de las energías cinéticas como un todo y de los efectos de estos campos externos.

Con este fin, la energía que interesará en nuestros estudios es la energía propia del sistema en estudio, esto es su ***energía interna***.

1.4.3 Energía Interna U

La energía interna es resultante de los movimientos moleculares y de las interacciones entre las partículas, a saber:

- Energía cinética molecular (traslación, rotación, vibración). Este tipo de contribución es la que está asociada al estado térmico de los sistemas y por

esto con la idea de temperatura.

- Energía potencial intermolecular (interacciones intermoleculares: atracción y repulsión).

Estas formas de energía son intercambiables entre sí dentro del sistema.

1.4.4 Temperatura

La temperatura mide el estado térmico de los cuerpos macroscópicos.

Como se indicara previamente, cuando dos o más cuerpos presenten diferencias en sus estados térmicos (o temperaturas) podrá existir transferencia de energía bajo la forma de calor desde el cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura.

Las paredes que separan estos cuerpos o partes del sistema y **permiten** el flujo de energía (pero no de materia), se dicen **diatermas**. *Todos los sistemas en contacto térmico recíproco, separados por paredes diatermas (al menos de a pares), se hallarán en equilibrio térmico cuando la temperatura es la misma en todas sus partes*. (Ley cero de la termodinámica).

Las paredes que no permiten el flujo de materia ni de energía bajo la forma de calor se dicen **adiabáticas**. Esto no impide que a través de estas paredes se intercambie energía bajo la forma de trabajo. Por lo tanto, no debe confundirse un sistema aislado con uno separado de su entorno por paredes adiabáticas.

Uno de los grandes logros en la física del siglo XIX fue incorporar en el lenguaje de las ciencias la idea de que los sistemas materiales están constituidos por átomos y moléculas. Este trabajo, que reconoce sus antecedentes en las ideas de Demócrito y otros pensadores griegos y romanos, en particular Lucrecio, recién se retoma en los trabajos preliminares de J. Bernouilli (1654-1705) en Suiza, M. Lomonósov (1711-1765) en Rusia y de J. Dalton (1766-1844) en Inglaterra con su descripción de la materia sobre la base de átomos y la forma en que estos se combinan para dar moléculas. Sin embargo, gracias a la tarea colosal de J. C. Maxwell (1831-1879) en Inglaterra y de L. Boltzmann (1844-1906) en Alemania, comienza a comprenderse el papel del movimiento molecular en la descripción de las propiedades observables de los sistemas materiales.

1.4.5 Nociones sobre el principio de equipartición

En condiciones de equilibrio, en un sistema constituido por un número significativamente elevado de moléculas dotadas de movimiento constante de naturaleza aleatoria, es posible asociar la energía promedio de movimiento molecular con su estado térmico.

Este enorme trabajo intelectual dio origen a uno de los principios clásicos de la física del siglo XIX, que se conoce como ***Principio de Equipartición de la Energía***, cuyo desarrollo en mayores detalles se tratará en otro capítulo.

En este *capítulo*, se destacará la implicancia que asocia el movimiento molecular promedio, que es una propiedad microscópica, con la temperatura que es una propiedad macroscópica.

Las moléculas poseen movimientos que se asocian al desplazamiento del centro de masas de las mismas (energía de traslación) y los movimientos internos respecto de este centro de masas (rotación y vibración). No se tiene en cuenta en este tratamiento clásico el movimiento de los electrones dentro de cada átomo o molécula, y se considera que no existe ninguna forma de restricción en la que estas formas de energía pueden intercambiarse. ***Se dice que la energía asociada a estos movimientos puede tomar cualquier valor de un espectro continuo de energías posibles***.

El Principio de equipartición en relación a los movimientos de traslación, rotación y vibración (cuando estos movimientos internos existen en la partícula), establece que ***"a una dada temperatura (T/K), cada término cuadrático en velocidad y/o posición con que se expresa la energía de algún tipo de movimiento de una átomo o molécula, contribuye con un valor promedio de ½k.T a la energía media del sist ema"***.

En este enunciado, k, conocida como la constante de Boltzmann es una magnitud fundamental a nivel molecular. Se calcula a partir del conocimiento de la constante general de los gases (R) y del número de Avogadro (N_A).

1.4.6 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1:

Calcular la constante de Boltzmann a partir de la siguiente información.

R = 8,31447 $J/K^{-1}mol^{-1}$, N_A= 6,023x10^{23} mol^{-1}.

Por la definición previa:

$$k = 8{,}31447\ J/K^{-1}mol^{-1}/\ 6{,}023x10^{23}\ mol^{-1} = 1.3805x10^{-23}\ J.K^{-1}$$

Ejemplo2:

Calcular la energía promedio de traslación $<\varepsilon_t>$ de una molécula de masa m cuya energía cinética está dada por

$$\varepsilon_t= ½\ m.v_x^2+½\ m.v_y^2+½\ m.v_z^2.$$

En esta ecuación, v_x, v_y y.v_z son las componentes del vector velocidad. Estas componentes están distribuidas aleatoriamente en el sistema, por lo que las velocidades moleculares están también distribuidas al azar y sin ninguna dirección privilegiada dentro del sistema. Esto caracterizará el sistema en equilibrio.

Aplicando el principio de equipartición de la energía, al existir tres términos cuadráticos en velocidad, a cada uno de estos sumandos se le debe asignar en promedio ½ kT, por lo que resulta el siguiente valor para la energía de traslación promedio:

$$<\varepsilon_t> = 3/2\ k.T$$

Ejemplo 3:

Considere una molécula (no lineal) que realiza movimientos de rotación respecto de su centro de masas con una velocidad angular ω ($\omega^2=\omega_x^2+\ \omega_y^2+\ \omega_z^2$) y caracterizada por un momento de inercia I (con componentes principales I_x,I_y,I_z). Calcular la energía promedio de rotación $<\varepsilon_{rot}>$ de asociada a esta contribución a la energía del sistema.

De los cursos de física básica se conoce que

$$\varepsilon_{rot}= ½I_x.\ \omega_x^2+½I_y.\ \omega_y^2+½I_z.\ \omega_z^2$$

La aplicación del principio clásico (sin ninguna restricción sobre los posibles valores de energía de rotación), conduce, en el caso de una molécula no lineal, a una contribución promedio de

$$\langle \varepsilon_{rot} \rangle = 3/2\ kT$$

Ejemplo 4:

Calcule la energía promedio de vibración $\langle \varepsilon_{vib} \rangle$ de una partícula de masa μ y constante de Hooke, k_H, cuya energía está dada por

$$\varepsilon_{vib} = \tfrac{1}{2}\mu.(dx/dt)^2 + \tfrac{1}{2}k_H.x^2.$$

En este caso, el movimiento de vibración posee dos términos cuadráticos. Dadas las características de este tipo de movimiento, estos términos están siempre presentes, de manera que cuando la energía de movimiento de desplazamiento de la partícula de masa μ es máxima, la energía potencial de recuperación de Hooke es mínima, y viceversa.

Admitiendo que no existe restricción en el espectro de energías posibles asociadas al movimiento de vibración, el valor promedio que le corresponde por aplicación del principio de equipartición de la energía vale

$$\langle \varepsilon_{vib} \rangle = kT$$

Limitaciones del principio de equipartición: El principio de equipartición de la energía, admite que existe un espectro continuo de valores de energías posibles para cada uno de los movimientos, y en consecuencia, no predice ni describe correctamente el comportamiento de propiedades sencillas de los sistemas materiales, como la capacidad calorífica de gases y sólidos, así como tampoco el comportamiento de emisión de energía térmica que caracteriza al cuerpo negro, un problema termodinámico clásico cuya descripción correcta debe realizarse con un cambio en los paradigmas de la física clásica con implicancias profundas en los sistemas materiales.

El fracaso de este principio en el sentido más amplio, dio paso al surgimiento de la mecánica cuántica.

1.5 Tipos de potenciales de interacción. Concepto de fuerzas de interacción. Potencial de Lennard-Jones

Las moléculas experimentan interacciones a distancia. Las fuerzas que dan lugar a estas interacciones pueden agruparse en dos grandes tipos, resultantes de las fuerzas atractivas y repulsivas.

La energía potencial puede entenderse de una manera adecuada trabajando sobre pares de moléculas. El potencial que describe estas interacciones entre partículas sin carga, que se emplea con frecuencia en problemas de interés fisicoquímico, es el propuesto por Lennard-Jones (1894-1954) físico británico quien realizara contribuciones importantes al campo de la estructura molecular.

Existen distintas formas en las que ***pares de moléculas*** pueden acoplarse por interacciones a distancia.

Estos potenciales dependen de la distancia **r** entre los centros de masas de las moléculas y de sus orientaciones relativas. Entre los tipos de potenciales mencionaremos

- ✓ Potencial de Coulomb, que resulta de las interacciones entre pares de iones y depende de la inversa de la distancia de separación entre las partículas.
- ✓ Potencial entre partículas cargadas y dipolos permanentes. Este tipo de interacción puede presentarse tanto en fase gaseosa como en fase condensada. Un ejemplo de interés en el estudio de soluciones acuosas es la interacción entre iones y moléculas de agua. Este tipo de interacción depende de la inversa al cuadrado de la distancia de separación y de la orientación relativa del dipolo y del ion.
- ✓ Potencial de interacción entre dipolos. Este tipo de interacción se puede presentar en todas las fases. Ejemplo de este tipo de interacción se presenta en moléculas, que como las de agua, amoníaco, dióxido de azufre entre otras, presentan momento dipolar permanente. Depende de la inversa de la distancia al cubo.
- ✓ Potencial de interacción “multipolar”. Este tipo de interacción ocurre cuando es posible una polarización de las distribuciones de carga dentro de cada molécula, y resulta de interés en el estudio de soluciones iónicas altamente concentradas.

- ✓ Potencial de interacción entre moléculas resultantes de la generación de dipolos inducidos. Este tipo de interacción es el que interesa en muchos de los sistemas moleculares. El mismo está asociado con las fuerzas de van der Waals y, en su contribución atractiva, depende de la inversa de la distancia a la sexta potencia. Este tipo de interacción está presente en el potencial de Lennard-Jones.

Todas estas fuerzas atractivas se caracterizan por operar a distancias que pueden variar desde algunos diámetros moleculares hasta varias decenas de diámetros moleculares. Las fuerzas de Coulomb se extienden a varios cientos de diámetros moleculares, mientras que en el otro extremo, las fuerzas de van der Waals se vuelven relevantes a distancias de pocos diámetros moleculares.

El potencial de atracción atractivo en el potencial de Lennard-Jones está estrechamente relacionado con las hipótesis realizadas por Van der Waals en sus contribuciones de la segunda mitad del siglo XIX.

Por el contrario, las fuerzas repulsivas, actúan y son relevantes a distancias del orden del tamaño molecular. Esta distancia es del orden de 100-500 10^{-12} m = 100-500 pm = 1 – 5 Å para muchas sustancias representativas.

Las condiciones de movimiento caótico, tal como pueden operar en un sistema gaseoso en equilibrio están estrechamente relacionadas con la existencia de choques entre las partículas.

Las fuerzas de atracción son funciones inversas de la distancia de separación (r) entre las partículas. Para partículas no cargadas y sin momentos dipolares permanentes, el potencial (ϕ) de Lennard-Jones representa muy bien el comportamiento de estas interacciones (Ec. 1.1):

$$\phi = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \qquad \text{con n = 9 ó 12} \qquad \textbf{1.1}$$

La constante A depende fuertemente de la facilidad de polarizar la distribución de carga de una molécula o átomo en un campo externo (en este caso el creado por una segunda molécula). El comportamiento gráfico de este tipo de potencial se representa en la Fig. 1.2.

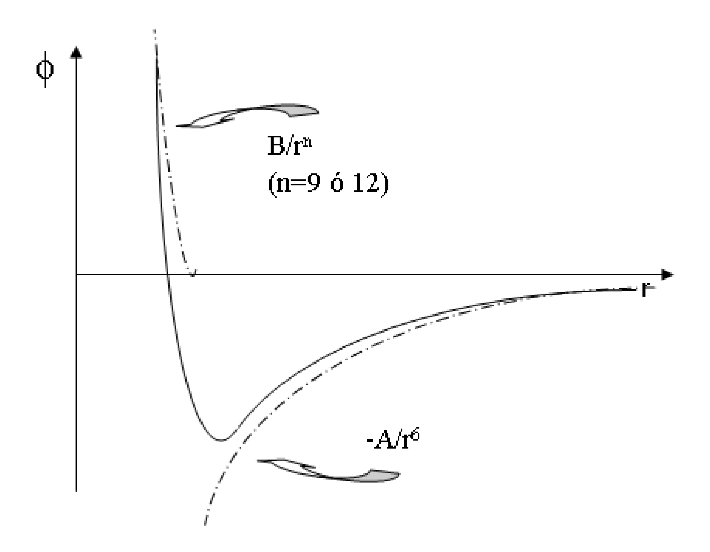


Fig. 1.2: *Comportamiento del potencial de interacción intermolecular atractivo ($-A/r^6$), repulsivo (B/r^m) y el de Lennard-Jones (Φ)*

Actualmente se cuenta con técnicas de estudio que permiten medir fuerzas del orden de las que operan entre pares de partículas. Estos métodos tienen aplicaciones en el campo de las ciencias de los materiales y biológicas.

Así por ejemplo, se ha desarrollado un microscopio de fuerza atómica (AFM) que mide las fuerzas de van der Waals (del orden de los 10^{-12} Newtons = 1 piconewton) a distancias del nanómetro que es adecuado para el estudio de imágenes de ADN y para caracterizar, por ejemplo, interacciones específicas proteína/DNA. En la figura siguiente se muestra una molécula de DNA conformada por 50.000 pares de bases unidas a seis moléculas de la enzima de restricción EcoRI obtenidas con esta herramienta (Fig. 1.3).

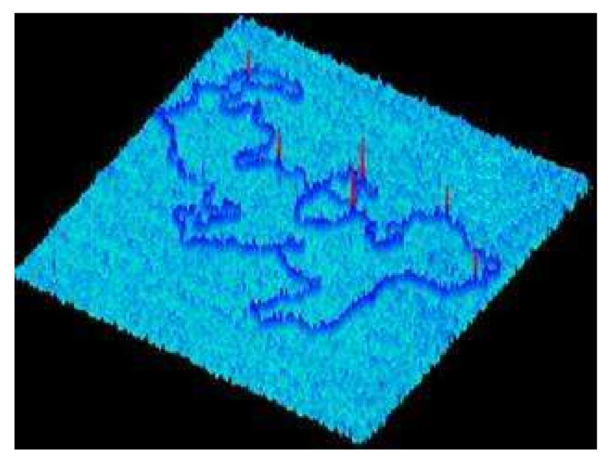


Fig. 1.3: Imagen de AFM que muestra la interacción proteína/DNA.

Estas fuerzas pueden medirse y emplearse para el estudio de superficies (Fig. 1.4) con resolución nanométrica:

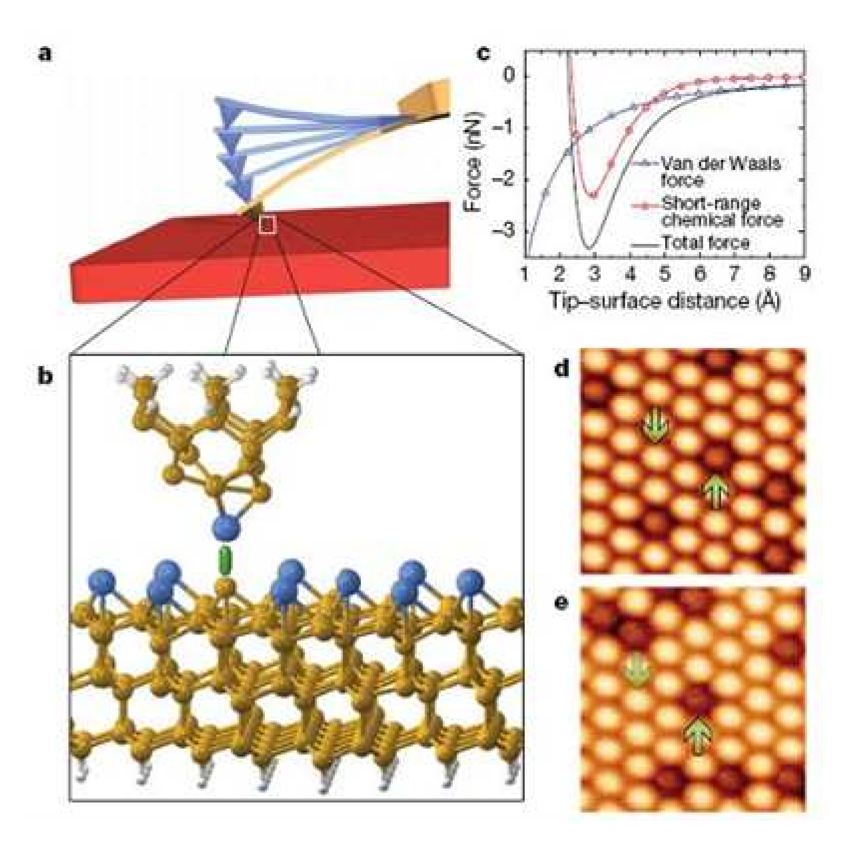


Fig. 1.4: *Representación esquemática de un microscopio de fuerza atómica (AFM) en operación (a) La generación de un "enlace químico entre el átomo del puntero y átomos sobre la superficie, da lugar a contrastes atómicos (b) El puntero experimenta fuerzas de van der Waals y de carácter electrostático resultantes de la interacción (c) Las curvas se obtienen de la expresión analítica de las fuerzas de van der Waals y las fuerzas de corto alcance. (d)-(e) Las imágenes topográficas muestran hileras de Sn (d) y de Pb (e) en desarrollo sobre una superficie de Si(111) Dimensiones: (4.3x4.3) nm^2; Referencia: Yoshiaki Sugimoto, Pablo Pou, Masayuki Abe, Pavel Jelinek, Rubén Pérez, Seizo Morita1 & Óscar Custance, Nature, **446** (2007) 64-67.*

1.6 Estados de agregación. Concepto de fase y de ecuaciones de estado de fases

Las nociones centrales a ser discutidas cubren los siguientes aspectos:

- ✓ *Características generales de los estados de agregación. Concepto de fases*
- ✓ *Ecuaciones de estado, F(p, t, V, m) = 0,*
- ✓ *Diagrama de fases. Tipos de diagramas: Superficies de estado. Proyecciones en planos. Ventajas.*
- ✓ *Interacciones intermoleculares. Su importancia en la descripción de las propiedades de los sistemas materiales desde el punto de vista*

fisicoquímico.

✓ *Movimiento molecular*

Es un hecho de nuestra experiencia diaria, que una sustancia se puede presentar en estado sólido, líquido o gaseoso. Estos constituyen posibles estados de agregación. Sin embargo, una misma sustancia puede presentar en el sólido distribuciones de átomos o moléculas diferentes y reconocibles por sus propiedades externas o frente a cambios físicos.

Por ejemplo, carbono grafito y carbono diamante, corresponden a dos variedades cristalinas diferentes de la misma sustancia. Se puede apreciar que la sola especificación de carbono sólido a una cierta temperatura y presión es insuficiente.

Esto nos lleva a introducir una nomenclatura más adecuada para describir situaciones como estas.

La idea de estado de agregación es insuficiente para indicar las propiedades de una sustancia. Por este motivo, es conveniente hablar de ***fases***.

Se entenderá por fase de un sistema a aquella región de un sistema que se halla separada de otras por superficies límites definidos. En cada fase, las propiedades intensivas, como presión, temperatura, densidad, etc., son las mismas en todas las direcciones del espacio y algunas de estas propiedades experimentan un cambio abrupto al ingresar a otra fase. Algunas de estas propiedades no pueden cambiar al pasar de una fase a otra. Tal es el caso de la temperatura.

El grafito es una fase estable del carbono en condiciones ambientes pero el diamante es una fase metaestable.

En general convertir una fase metaestable en otra estable tiene asociados cambios energéticos que gobiernan la cinética del proceso de cambio de fase.

Además, existen condiciones experimentales en las cuales una fase puede coexistir en equilibrio con otra u otras fases posibles dependiendo de cuántos sean los constituyentes de un sistema.

Sin embargo, para caracterizar un sistema de fases en equilibrio, esté o no constituido por una sustancia pura o más de una sustancia, siempre es

necesario indicar algún conjunto de variables intensivas como la presión, densidad, temperatura, concentración o relacionadas con ellas. Si el enunciado de estas variables es insuficiente no será posible definir el estado de equilibrio del sistema.

Por ejemplo, indicar que se tiene una muestra de agua a 25°C es insuficiente. Esto se debe a que existen condiciones experimentales donde esta sustancia a esa temperatura puede hallarse como vapor puro, como líquido puro o en equilibrio líquido-vapor. Es necesario por este motivo especificar la presión a la que se halla el sistema.

Se denomina **presión de vapor** aquella presión a la que un líquido y un vapor coexisten en equilibrio de fases. Esta condición de equilibrio no depende de los volúmenes relativos de las fases. Si la presión del sistema es mayor que la presión de vapor, el sistema se halla solamente en fase líquida, si es menor que esta presión, se encuentra en fase vapor o gaseosa.

De manera similar, si se trabaja a -10°C, por ejemplo, se observan comportamientos similares, pero el agua puede hallarse como sólido, vapor o en equilibrio sólido-vapor. La presión a la que se observa este equilibrio se denomina presión de sublimación, y por sublimación se entenderá el pasaje de un sólido a la fase gaseosa. A presiones mayores que la de sublimación, el agua se halla en alguna de las posibles fases sólidas que presenta esta sustancia en estado sólido, o bien, a una presión menor que la de sublimación, se hallará como vapor.

1.7 Diagramas de fases para una sustancia pura

Los diagramas de fase representan los posibles estados de equilibrio de un sistema.

El equilibrio entre dos fases puede estudiarse en un amplio intervalo de temperaturas. Un hecho importante es que los valores correspondientes a las presiones de equilibrio entre fases de una misma sustancia se pueden representar mediante curvas continuas en ciertos intervalos de temperatura y describir mediante ecuaciones relativamente sencillas para su estudio.

Estas curvas pueden intersecarse entre sí, y esto define situaciones de

equilibrio, que en el caso de una sustancia pura, determinan la existencia de tres fases distintas en equilibrio. La situación de presión y temperatura en la que coexisten tres fases en equilibrio para una sustancia pura, se denomina punto triple.

Una sustancia pura puede presentar más de un punto triple, ya que en estado sólido por ejemplo, una sustancia puede presentar varias fases sólidas y condiciones de equilibrio entre estas fases sólidas.

Ejemplos muy citados de estas situaciones en la literatura corresponden al azufre, el dióxido carbono, el agua, entre otros.

La descripción de los equilibrios de fases en forma gráfica en dos y/o tres dimensiones se denomina diagramas de fases.

En cada uno de estos diagramas está contenida toda la información relevante sobre las fases puras y sus posibles equilibrios entre fases.

Los estados de equilibrio que se indican en estas representaciones permiten construir ***superficies de estado*** para una masa definida de sustancia.

Para una sustancia pura las variables elegidas son normalmente la temperatura, la presión y el volumen. En la Fig. 1.5 se muestra el diagrama de fases en tres dimensiones, empleando las variables señaladas, y se muestran las proyecciones sobre los planos p-temperatura, p-V.

En un espacio de tres dimensiones, pueden observarse las distintas *superficies de estado* que permiten describir los estados de equilibrio de la sustancia en las distintas regiones.

Debido a las importantes diferencias que pueden existir entre los volúmenes de las fases condensadas (sólidas y líquidas) frente al vapor, conviene representar el volumen en una escala logarítmica, tal como se muestra en las Fig. 1.6 a 1.8 para la sustancia éter etílico.

Las proyecciones en los distintos planos son el resultado de la intersección de estas superficies con un plano de temperatura constante (como por ejemplo en las proyecciones sobre el plano p-V), o con plano de volumen constante, como es el caso de la proyección sobre el eje p-temperatura.

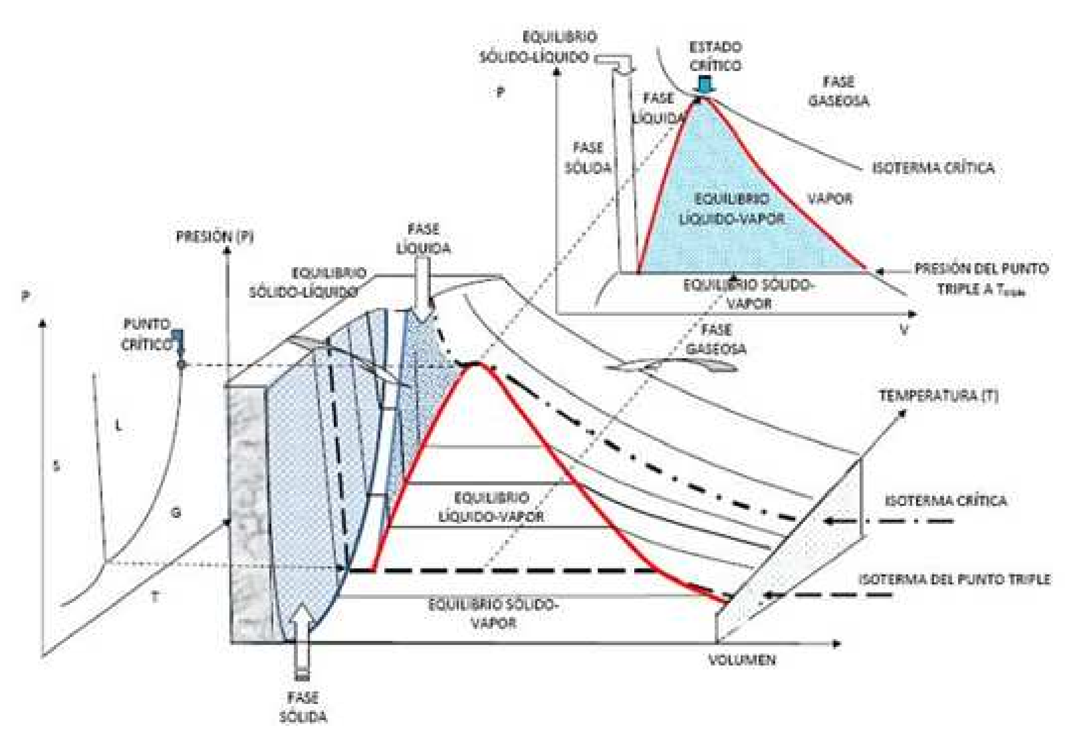


Fig. 1.5: *Diagrama de fases tridimensional. Las regiones que pueden identificarse son las que corresponden a las fases sólida, líquida y gaseosa (llamado técnicamente vapor a temperaturas inferiores a la crítica), y las regiones que corresponden a los distintos equilibrios entre las fases. Las proyecciones definen diagramas en dos dimensiones, de manejo más simple. Las isotermas correspondientes a la temperatura crítica y la del punto triple se indican en el diagrama.*

Las regiones correspondientes al equilibrio líquido-vapor se ejemplifican en las Fig. 6 a 8 para el éter etílico.

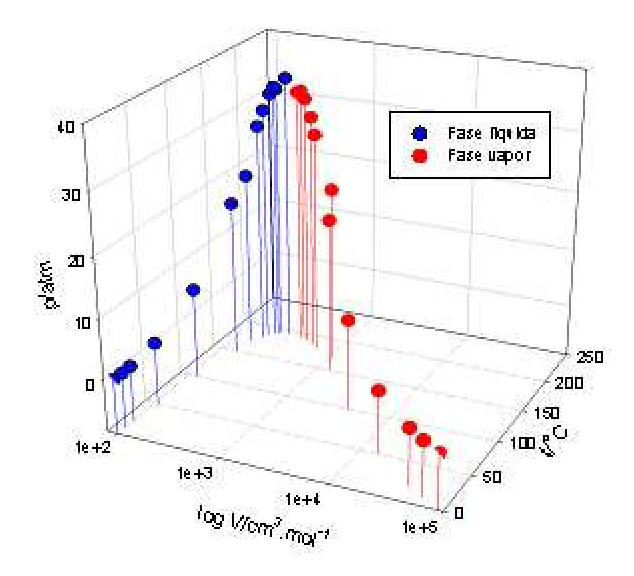


Fig. 1.6: *Para esta representación se emplearon densidades de las fases líquidas y vapor en equilibrio para éter etílico. Fuente: J. Timmermans, Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, 341, (1959).*

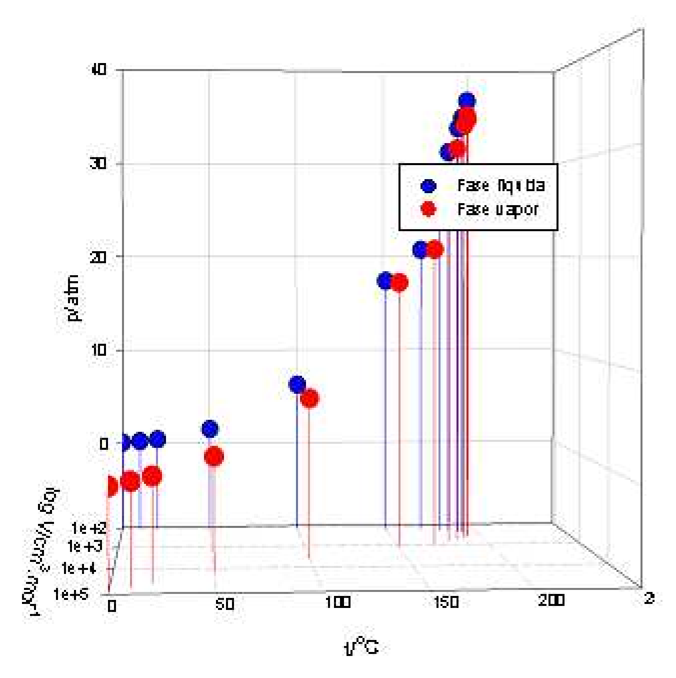


Fig. 1.7: *Vistas rotadas de la representación en la Fig. 6, para observar cómo cambian los volúmenes de las fases en equilibrio con la temperatura. La proyección permite construir la curva de equilibrio líquido-vapor, la que se extiende entre las temperaturas del punto triple (no se muestra) y la crítica, donde convergen las dos curvas de volúmenes molares de las fases en equilibrio. Las líneas verticales a los planos temperatura-volumen se corresponden con las presiones de vapor de la sustancia.*

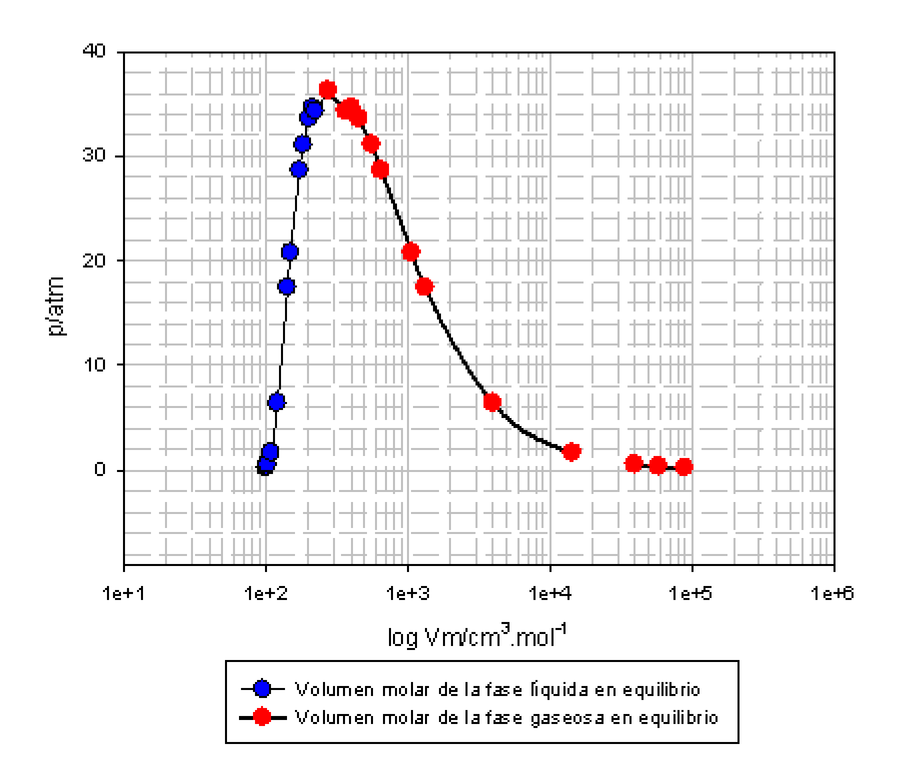


Fig. 1.8: *Proyección de las curvas de volúmenes molares de líquido y vapor en un diagrama presión temperatura. La envolvente (que se ve insinuada en la Fig. 6 en el plano p-V) define la región de equilibrio entre las dos fases. Se observa que los volúmenes molares de la fase líquida y fase vapor convergen en el punto crítico.*

1.8 Ecuaciones de estado para una sustancia pura en una fase

Para cada sustancia pura es posible hallar una ***ecuación de estado*** F (p, V,t,w)=0 que describa todos los posibles estados de equilibrio asociados con esta superficie para cada temperatura, presión, volumen y masa, *w* de sustancia. La representación de esta ecuación de estado requiere trabajar en un espacio de cuatro dimensiones, pero es posible fijar una de las variables y restringir el análisis en un espacio tridimensional. La variable que se fija de antemano es la masa de sistema.

En la Fig. 1.9 se esquematiza una superficie de estado. Luego, la ecuación de estado adopta la forma F(p, V,t,)=0 para cada masa w.

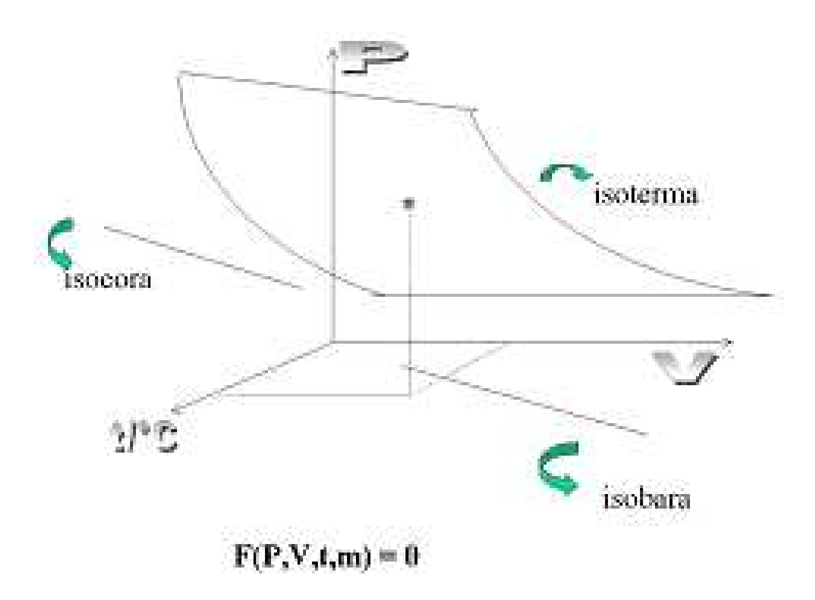


Fig. 1.9: *Un punto matemático sobre la superficie corresponde físicamente a un estado de equilibrio de la sustancia, la que puede estar en alguna fase sólida, líquida o gaseosa. En la misma figura se esquematizan los tipos de proyecciones que conducen a la construcción de isotermas, isocoras e isobaras. Se puede apreciar que por cada superficie de estado deben existir familias de isotermas, isocoras e isobaras.*

La Fig.1.10 muestra los comportamientos de las proyecciones en intervalos acotados de presión, temperatura y volumen. Las mismas permiten construir gráficos y ecuaciones más sencillas.

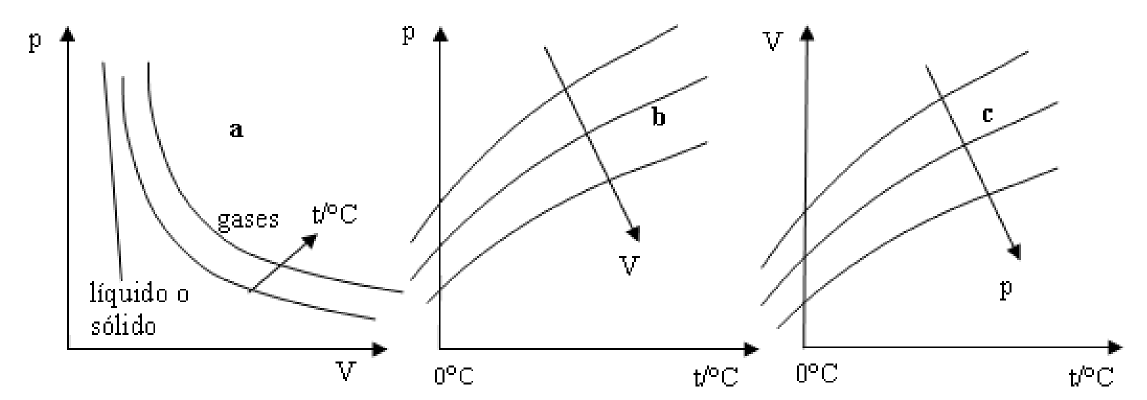


Fig. 1.10: ***(a)*** *isotermas,* ***(b)*** *isocoras* ***(c)*** *isobaras resultantes de la intersección de planos a temperatura volumen y presión constantes. La masa w es constante en cada caso. En los casos (b) y (c) las flechas señalan las direcciones de aumento de V y de p.*

1.8.1 Isotermas

La ecuación de estado adopta la forma F(p,V) =0 a t y w constantes

En gases, la experiencia muestra que la presión se puede escribir como una función de la inversa del volumen y viceversa.

$$p \propto 1/V \text{ a t y w constantes}$$

En líquidos y sólidos (fases condensadas en general), conviene recurrir al empleado del *coeficiente de compresibilidad isotérmico* (Ec. 1.2)

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \qquad \textbf{1.2}$$

Así definido, β es una magnitud intensiva.

La experiencia muestra que el volumen molar de una fase condensada experimenta cambios medibles si la presión se modifica considerablemente.

La Ec. 1.2 puede integrarse con bajo la consideración de V no cambia apreciablemente con la presión, con lo que se obtiene la Ec. 1.3

$$V = C - \beta \cdot V_0 \cdot p \qquad \textbf{1.3}$$

En esta expresión, C es una constante de integración cuyo valor se determina a partir del conocimiento del volumen de la sustancia a una determinada presión y V_0 es el volumen de la sustancia a una presión definida, por ejemplo, 1 atm. La Ec. 1.2 muestra que el volumen disminuye como una función aproximadamente lineal de la presión. Este comportamiento de las fases condensadas difiere del correspondiente a los gases indicado previamente. Esta diferencia se refleja en la Fig. 1.11.

La Ec. 1.3 se puede reescribir de la siguiente manera

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_t$$

Los gases se comprimen con mayor facilidad en condiciones de p ambiente en comparación con los líquidos y los sólidos. Así, aproximadamente,

$\beta \propto 1/p$ en gases

$\beta \propto 5x10^{-5}$ atm^{-1} en líquidos

$\beta \propto 5x10^{-6}$ atm^{-1} en sólidos

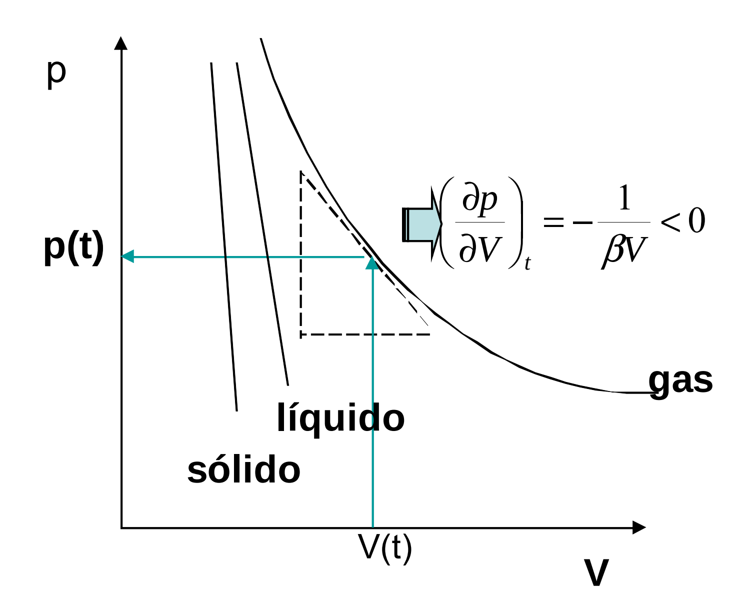


Fig. 1.11: Representación esquemática de isotermas para una sustancia en fase gaseosa, líquida y sólida.

1.8.2 Isocoras

Una isocora muestra la dependencia de la presión con la temperatura en condiciones de volumen y masa constantes (esto es, a densidad constante del sistema): F(p,t) = 0.

En el caso de gases, es posible representar la dependencia de la presión con la temperatura mediante una expresión del tipo

$$p = p_0.(1 + \alpha_V.t) \quad \text{para w y V constantes} \qquad \textbf{1.4}$$

En la Ec. 1.4, p_0 representa la presión que ejerce a 0°C esta masa de gas ocupando el volumen V. El coeficiente α_V describe la tasa de cambio de la presión por cada grado de aumento de la temperatura del sistema. Este coeficiente depende en forma más o menos compleja de la presión p_0.

1.8.3 Isobaras

Una isobara muestra la dependencia del volumen con la temperatura en condiciones de presión y masa constantes: F(V,t) = 0.

En el caso de gases, es posible representar la dependencia del volumen con la temperatura mediante una expresión del tipo

$$V=V_0\cdot(1 + \alpha_p\cdot t) \quad \text{para w y p constantes} \qquad \mathbf{1.5}$$

En la Ec. 1.5, V_0 represente el volumen que ocupa la masa del gas a 0°C a la presión de trabajo. El coeficiente α_p describe la tasa de cambio del volumen por cada grado de aumento de la temperatura del sistema. Este coeficiente depende de la presión p de trabajo.

En el caso de líquidos y sólidos es más conveniente emplear el coeficiente de dilatación cúbico

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial t}\right)_p \qquad \mathbf{1.6}$$

El coeficiente de expansión mide la velocidad de cambio del volumen por cada grado de aumento de la temperatura y por unidad de volumen. Se trata de una magnitud intensiva.

La experiencia muestra que los gases se expanden con mayor facilidad que los líquidos y los sólidos, hecho que se muestra en los valores más o menos aproximados del coeficiente de dilatación para las distintas fases. Este comportamiento se muestra en forma esquemática en la Fig. 1.12.

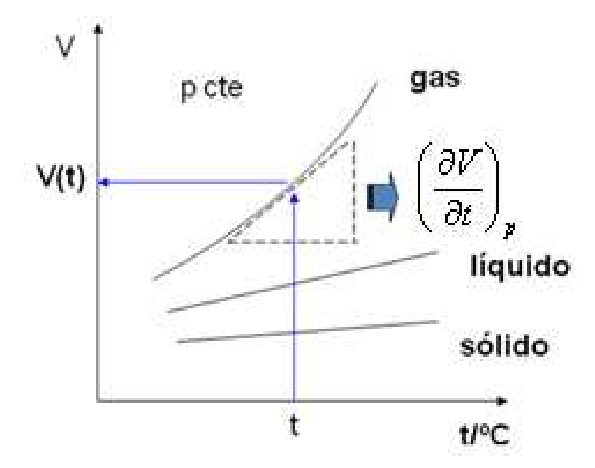


Fig. 1.12: Comportamiento del volumen con la temperatura. Los coeficientes de expansión en gases, líquidos y sólidos tienen valores del orden:
$\alpha \propto 3x10^{-3}$ ºC^{-1} en gases; $\alpha \propto 1x10^{-4}$ ºC^{-1} en líquidos; $\alpha \propto 1x10^{-5}$ ºC^{-1} en sólidos

1.9 Equilibrio entre fases. Puntos triples

Para una sustancia pura, existen regiones donde es posible observar las condiciones de equilibrio entre fases. Las proyecciones arrojan comportamientos cualitativos como los que se muestran en la Fig.1.13 para el caso general y la situación particular de un número muy reducido de compuestos (H_2O, bismuto, entre otros). Las curvas que se muestran en estos diagramas de fases corresponden a las condiciones de equilibrio entre dos fases, mientras que las intersecciones de dos de ellas, al menos definen las condiciones de equilibrio para tres fases.

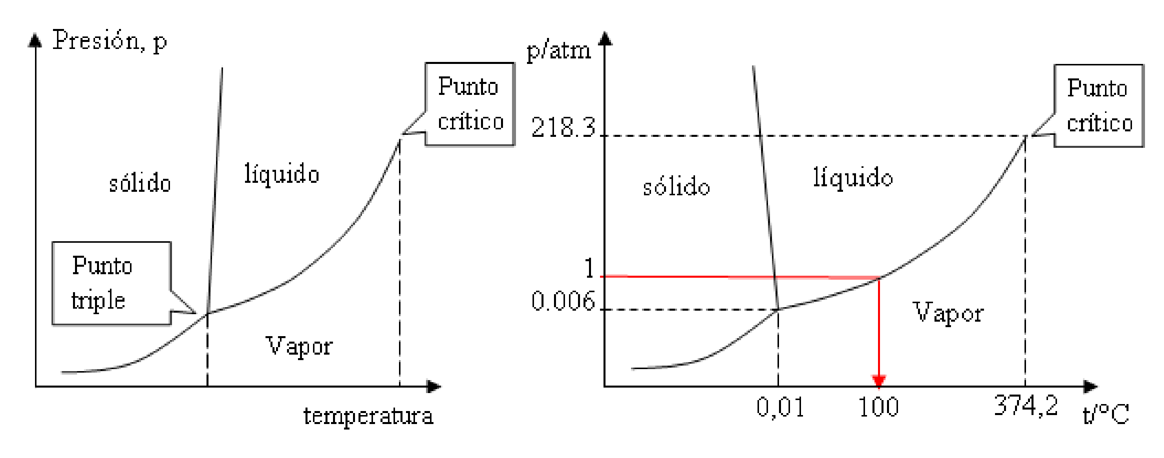


Fig. 1.13: *Ejemplos de diagramas de fases sencillos.*

En estos ejemplos se muestra un único punto triple. En el caso del H_2O, la experiencia muestra que en el equilibrio sólido-líquido, el aumento de presión va acompañado con una disminución del volumen del sistema (Ver la justificación en el texto).

Los ejes en la Fig. 1.13 no están en escala. Los cambios de volumen frente a la presión se esquematizan en la Fig. 1.14.

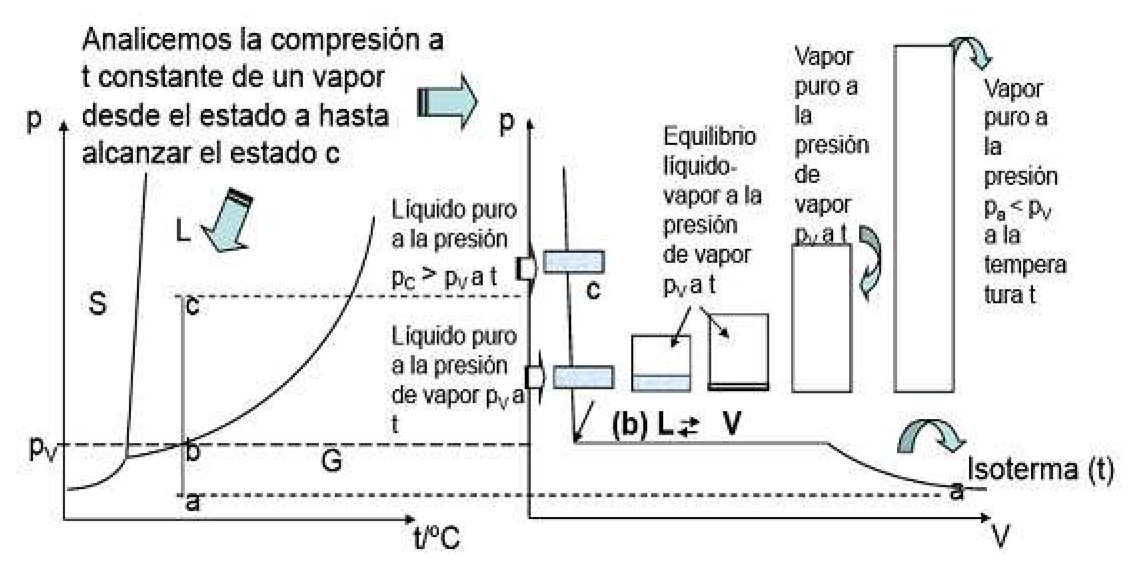
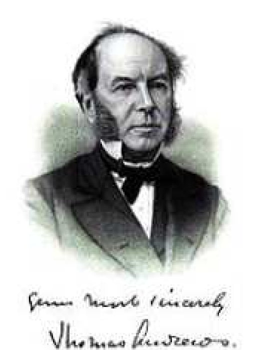


Fig.1.14: *Comportamiento de una isoterma al pasar de vapor en el estado* ***a*** *al líquido puro en el estado* ***c.***

Este cambio está representado en el diagrama p-V de la Fig. 1.14. Se puede observar que la región en la que el vapor y el líquido coexisten en equilibrio cubre un amplio intervalo de volúmenes sin que se modifique la presión de vapor, que corresponde a la condición **b**.

Nota bibliográfica



Thomas Andrews (1813-1885) alcanzó notoriedad por sus contribuciones científicas en los procesos de cambio de fases, que conforman las representaciones clásicas en los procesos de compresión de vapores o gases a temperatura constante. Introdujo la notación de estado crítico y propuso la ley de la continuidad de los estados, que establece que es posible una transición continua desde la fase líquida a la gaseosa o viceversa sin pérdida de la homogeneidad o la aparición de una interfase entre ambas fases. Las medidas experimentales las realizó sobre CO_2 *y fueron publicadas en la reconocida Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 159 (1869), pp. 575-590.*

Los diagramas de fase pueden presentar una complejidad importante. En el caso del H_2O, el comportamiento de la pendiente del equilibrio líquido-sólido indicado en la Fig. 1.13, está estrechamente asociado a la capacidad de este tipo de moléculas de formar enlaces de hidrógeno entre ellas. Sin embargo, esta no es la situación general, aún en el caso del H_2O, donde existen varias fases sólidas (llamadas hielo Ih, II, III, V, VI). En la mayoría de esas fases, el aumento de presión va acompañado con un aumento de temperatura. Las excepciones son las correspondientes a las fases del hielo Ih-líquido y I de hielo II-hielo V (Fig. 1.15).

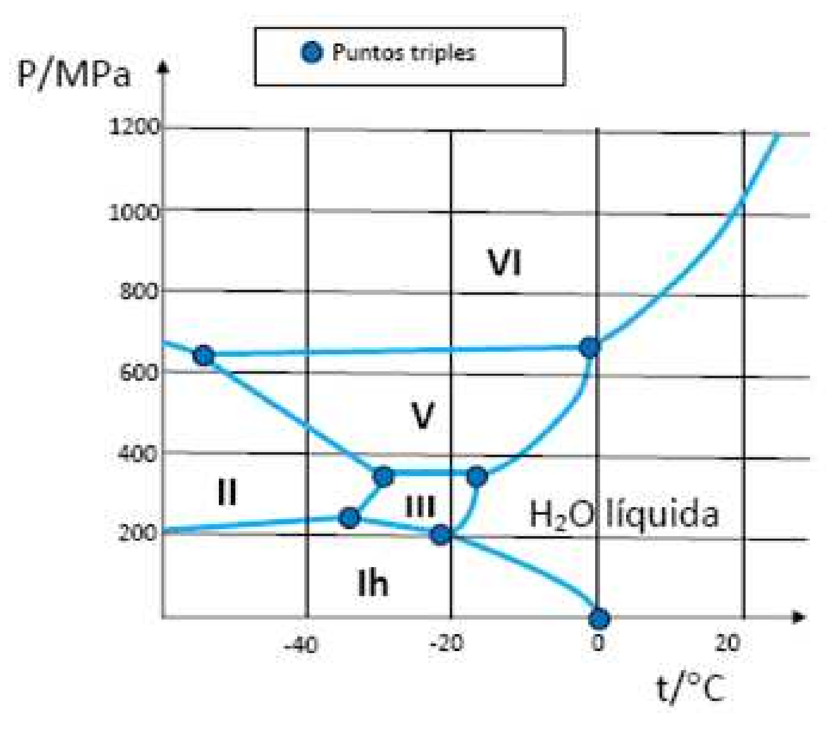


Fig. 1.15: *Diagrama de fases del agua donde se describe el comportamiento experimental para esta sustancia en el intervalo de temperatura -60° a 20 °C y presiones entre 1 atm y 10000 atm.*

En este diagrama, se mantiene la nomenclatura tradicional para las fases sólidas. La fase IV, propuesta inicialmente, no se ha detectado en estudios con técnicas modernas. La fase I_h presente en condiciones atmosféricas. Estudios detallados de las fases de H_2O se describen en el sitio web: http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html#bb.

Tabla 1.2: *Puntos triples del agua.*

Fases en equilibrio	Presión/ atm	t /℃	Propiedades de las fases sólidas
Agua líquida-**hielo I_h**-vapor de agua	0,006	0,01	**Hielo I_h**: cristales hexagonales, densidad 0,917 g/cm³, presenta enlaces hidrógenos distribuidos aleatoriamente.
Agua líquida-hielo **I_h-hielo III**	$2,1x10^3$	- 22	**Hielo III:** cristales tetragonales, con estructura ordenada, densidad 1,16 $g.cm^3$ a $345x10^3$ atm.
Agua líquida-hielo III- **hielo V**	$3,5x10^3$	- 17	**Hielo V:** cristales monoclínicos
Agua líquida-hielo V- **hielo VI**	$6,2x10^3$	0,16	**Hielo VI**: cristales tetragonales.
Hielo **I_h-hielo II**-hielo III	$2,1x10^3$	- 35	**Hielo II**: Cristales romboédricos con estructura altamente ordenada.
Hielo **II**-hielo **III**-hielo V	$3,4x10^3$	- 24	El **hielo IV** es una forma metaestable (romboédrica).
Hielo **II**-hielo V-hielo VI	$6,2x10^3$	- 70	

Sobre las propiedades del agua y sus fases puede consultarse la siguiente bibliografía:

T. Hear-Gordon and G. Hura, *Chem. Rev.*, **2002**, *102* (8), pp 2651–2670

M. Choukrouna and O. Grasset, Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 124506.

M. Somayazulu, J. Shu, C. Zha, A. F. Goncharov, O. Tschauner, H. Mao and R. J. Hemley, *In situ* high-pressure x-ray diffraction study of H_2O ice VII, *J. Chem.L Phys.* **128** (2008) 064510; M. Somayazulu, J. Shu, C. Zha, A. F. Goncharov, O. Tschauner, H. Mao and R. J. Hemley, Erratum: "*In situ* high-pressure x-ray diffraction study of H2O ice VII" [J. Chem. Phys. 128, 064510 (2008)], *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 149903.

1.10 Estado crítico y fluidos supercríticos

La experiencia muestra que las sustancias puras presentan condiciones donde la isoterma de Andrews presenta un punto de inflexión en el estado crítico. De los estudios originales de Andrews se establecieron una serie de criterios y correlaciones empíricas que continúan teniendo validez.

Los resultados originales de Andrews recopilados en la referencia previa se

muestran en la Fig. 1.16:

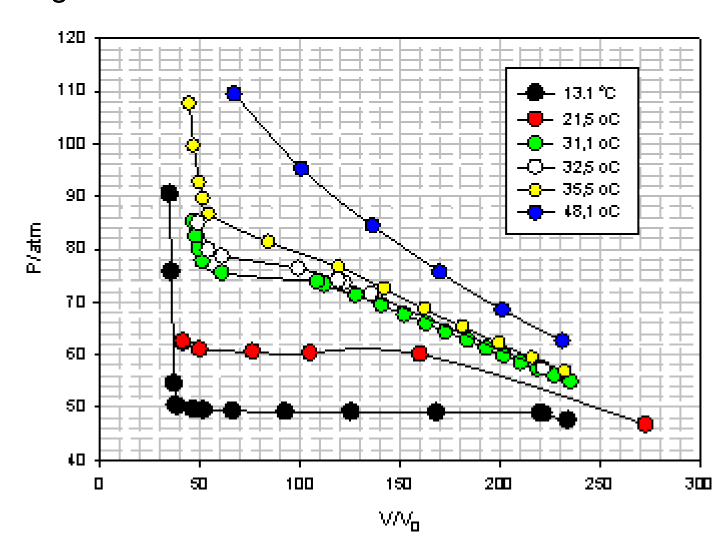


Fig. 1.16: *Datos experimentales de Andrews correspondientes al CO_2 (T. Andrews, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 159 (1869), pp. 575-590). El volumen se expresa en unidades arbitrarias.*

1.10.1 El estado crítico

Es posible observar una temperatura por encima de la cual no se observan fases condensadas. Esta es la temperatura crítica. Los sistemas en general presentan una única temperatura crítica, aunque en la literatura se discute si ésta es la situación para el agua.

Por encima de la temperatura crítica, la sustancia no puede experimentar cambios de fase. Se suele distinguir entre estado gaseoso, que se asigna a una sustancia pura por encima de su temperatura crítica, mientras que se reserva el término vapor para una sustancia en fase gaseosa por debajo de dicha temperatura. En general, vapor es un término técnico que describe un gas que por compresión puede condensar dando lugar a cualquiera de las fases condensadas en las que pueda existir en equilibrio.

La isoterma crítica se caracteriza por presentar un punto de inflexión. El estado donde se observa este comportamiento se denomina estado crítico, y hablaremos de presión y volumen crítico.

La experiencia muestra que:

- ✓ la densidad de las fases líquida y sólida es la misma, por lo que una característica interfase entre ambas desaparece,
- ✓ se anula en ese estado la energía requerida para pasar de la fase líquida a

la gaseosa. La entalpía de vaporización molar $\left(\frac{\partial \Delta_m H_v}{\partial T}\right)_{EC} = 0$

- ✓ se anula la energía libre superficial (o tensión superficial, analizada como fuerza por unidad de longitud) requerida para incrementar en la unidad de área la interfase entre la fase líquida y la fase vapor. En general se anula unos pocos grados antes del estado crítico.
- ✓ la isoterma que describe la dependencia de la presión en función del volumen no solo presenta un punto de inflexión con lo que en el estado crítico (EC), sino que también la derivada primera se anula (Ec. 1.7). Esto es

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{EC} = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{EC} = 0 \qquad \mathbf{1.7}$$

Estas son condiciones observables en el estado crítico y serán discutidas con más detalle en otros capítulos.

1.10.2 Fluidos supercríticos. Aplicaciones.

A temperatura y presiones superiores a crítica y densidades comparables a la crítica (el volumen crítico es de unos 50-150 $cm^3.mol^{-1}$), se extiende una región donde la sustancia presenta densidades comparables a la de un líquido y con ventajas que han sido aprovechadas con fines tecnológicos en la ciencia de los alimentos, tecnologías de oxidación avanzadas para la mineralización de contaminantes refractarios a tratamientos estándares, etc.

En general, un fluido supercrítico es un gas que se debe mantener a presiones y temperaturas superiores a las del estado crítico, y en estas condiciones, sus propiedades reúnen las características de las fases gaseosa y líquida, algunas de las cuales se indican a continuación.

✓ Viscosidades más bajas que los líquidos,

✓ Para procesos de extracción, una(s) sustancia(s) disuelta en esta fase difunde más fácilmente.

✓ En procesos de extracción, empleando fluidos como el CO_2 (cuya temperatura crítica es cercana a la ambiente, 32°C) se puede trabajar a temperaturas relativamente más bajas, con lo que se facilita la obtención de

sustancias susceptibles a la descomposición térmica y con buenos porcentajes de extracción del principio activo sin alteraciones, y con tiempos más bajos de tratamiento. Por ejemplo, la extracción de cafeína en el proceso de descafeinado del café.

✓ En el caso de sustancias polares como el agua, en condiciones supercríticas es capaz de disolver compuestos orgánicos insolubles en la fase líquida. Este comportamiento permite estudiar procesos que en fase líquida no serían posibles por los límites propios de la solubilidad de la gran mayoría de los compuestos orgánicos de baja polaridad.

✓ Permiten ampliar el espectro de estudios básicos y aplicados.

✓ En el caso del agua (T_c=647 K, P_c=22.1 MPa ≈ 221 atm), que es capaz de disolver especies polares e iónicas como líquido, al acercarse a las condiciones críticas, las sustancias no polares se disuelven fácilmente, y esta capacidad se ha empleado para limpieza de suelos, remoción de metales, hidrocarburos aromáticos polinucleares, etc. La extracción con agua a altas temperaturas seguido de la oxidación en condiciones supercríticas es un procedimiento que aprovecha los cambios de las propiedades fisicoquímicas de la sustancia, haciendo que esta técnica se aproveche para el tratamiento de residuos sólidos y desechos líquidos.

✓ El momento dipolar del agua líquida a temperatura ambiente disminuye hasta presentar valores cercanos a los de líquidos orgánicos, como la acetona. Por otro lado, en esas condiciones, el agua se convierte en un medio más ácido (el valor del pH disminuye de 7 a temperatura ambiente a un valor cercano a 4), lo que permite desarrollar estudios de reacciones catalizadas por ácidos. Asimismo, la reactividad del agua se incrementa, ya sea en presencia o ausencia de catalizadores (G. Brunner, J. Supercritical Fluids, **47** (2009) 373–381). Asimismo, la viscosidad de esta sustancia se acerca a la esperable para un gas en condiciones normales ($1x10^{-5}$ $N.s^2.m^{-1}$), y el coeficiente de difusión se incrementa un orden de magnitud, mientras que gases como O_2, NH_3, CO_2, N_2 etc. se vuelven completamente miscibles en condiciones supercríticas. Por otro, lado, la baja polaridad de la sustancia determina que especies iónicas disminuyan la solubilidad y se incremente la formación de pares iónicos.

✓ La legislación internacional aconseja reemplazar en procesos de extracción (tratamiento de materias primas, productos alimenticios, ingredientes de estos productos, etc.) los solventes clásicos, que suelen ser agresivos al medio ambiente, por fluidos supercríticos. Entre otros se incluyen al CO_2, propano, acetato de butilo, etanol, acetona. Ejemplos de sistemas en los que se ha introducido este tipo de fluidos son los siguientes:

CO_2/H_2O: cafeína de granos de café

CO_2: nicotina de tabaco, colesterol de yema de huevo, lípidos de material biológico, pesticidas de suelos, etc.

En las Fig. 1.17 (a y b) pueden observarse cualitativamente los comportamientos en las distintas regiones de un diagrama de fases. La diferencia entre las densidad de moléculas en el equilibrio líquido-vapor se hace cada vez menor al aumentar la temperatura y la presión de equilibrio. La semisuma de las densidades del vapor y del líquido en equilibrio presenta una dependencia lineal con la temperatura, que puede servir de base para evaluar la densidad crítica conociendo la temperatura crítica. Se esquematiza la región supercrítica que se observa a $p > p_{crítica}$ y $t > t_{crítica}$.

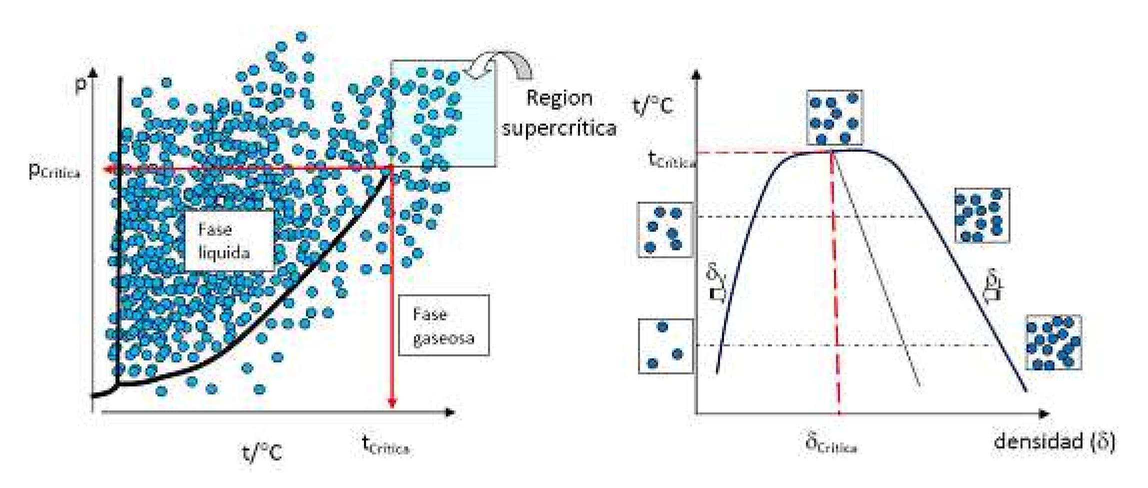


Fig 1.17a: *En un diagrama p vs t se representan los cambios cualitativos de las densidades moleculares en las fases gaseosa y líquida y en la región supercrítica. Al aumentar la presión y la temperatura, el volumen molar del vapor disminuye incrementándose la densidad molecular, volviéndose comparable a la de un líquido en la región supercrítica.*

Fig. 1.17b: *Representación cualitativa de la densidad de las fases gaseosa y líquida como función de la temperatura. En el estado crítico, las densidades de las fases se igualan. La semisuma de las densidades de las fases en equilibrio muestra en general una buena dependencia lineal con la temperatura. A esta dependencia se le conoce en la literatura como ley de Cailletet-Mathias (ver el Capítulo 4).*

CAPÍTULO 2

COMPORTAMIENTO DE LOS GASES REALES A BAJAS PRESIONES

BASES EXPERIMENTALES PARA EL MODELO DEL GAS IDEAL

LEYES DE BOYLE-MARIOTTE Y DE GAY LUSSAC-CHARLES
LEY DE DALTON
LEY DE AMAGAT

APLICACIONES DEL MODELO DE GAS IDEAL A SISTEMAS DE INTERÉS QUÍMICO Y FISICOQUÍMICO
TEMPERATURA. ESCALA TERMODINÁMICA
DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES

CAPÍTULO 2

Comportamiento de gases reales a bajas presiones. Bases experimentales para el modelo de gas ideal

El estudio sistemático del comportamiento experimental de los gases reales en condiciones presiones moderadas a bajas presiones, conduce a las leyes de Boyle-Mariotte y Charles- Gay Lussac.

2.1 Ley de Boyle-Mariotte

Las evidencias experimentales muestran que todos los sistemas en fase gaseosa de un componente presentan, a temperatura constante y masa constante w, una dependencia general entre el volumen y la presión del tipo

$$p \propto 1/V \qquad \textit{w y t constantes}$$

En el caso de gases reales a bajas presiones, se observa

$$\lim_{p \to 0} p.V = \text{constante} \qquad \textit{w y t constantes}$$

En 1661, ***Robert Boyle*** (Irlanda. 1627, Londres, 1691) y, en forma independiente en 1676, ***Edme Mariotte*** (París, 1620-1684) demostraron, ***dentro del error experimental de sus medidas***, que la constante sólo era función de la temperatura y de la masa del gas. Esta observación conduce a ley de Boyle

$$pV = A(w,t) \qquad \textbf{2.1}$$

Esta ecuación describe adecuadamente, dentro del error experimental, el comportamiento de los gases diluidos en condiciones de *temperatura constante y para una masa dada de gas*

$$A(w,t) = \text{constante} \qquad \textbf{2.2}$$

Es interesante señalar que Boyle propuso que el aire, sustancia que fue objeto de sus estudios, estaba compuesto por partículas pequeñas separadas por espacio vacío en movimiento constante.

2.2 Leyes de Charles-Gay Lussac

Louis Joseph Gay-Lussac (Francia, 1778-1850) publicó en 1802 la ley que

describe la expansión de los gases como función de la temperatura a presión constante. En este trabajo, Gay-Lussac hace referencia a un trabajo realizado alrededor de 1787 por Jacques Charles (1746-1823), y que no fuera publicado. Esta ley se conoce con frecuencia como Ley de Charles.

Los hechos experimentales muestran que, si se calienta una cierta masa de gas a presión constante, el volumen se incrementa con la temperatura. Una forma simplificada de expresar este cambio se indica en la Ec. 2.3,

$$V = V_0(1+\alpha_p t) \qquad \textbf{2.3}$$

V_0 es el volumen del sistema a la presión de trabajo cuando la temperatura t se toma como cero en la escala centígrada.

El mismo estudio puede realizarse calentando una cierta masa de gas a volumen constante. Se observa que la presión se incrementa de manera proporcional a la temperatura. De manera similar a la Ec. 2.3, puede proponerse una expresión simplificada para indicar este comportamiento,

$$p = p_0(1+\alpha_V t) \qquad \textbf{2.4}$$

En esta ecuación, p_0 es la presión del sistema en el volumen de trabajo cuando el sistema se halla en contacto con un baño térmico a la temperatura del punto triple del agua. Esta se puede tomar momentáneamente como el cero de una escala centígrada.

La Ec. 2.4 ha servido de base para desarrollar termómetros de gases, construidos considerando dos puntos fijos, uno para determinar p_0 y el otro para conocer α_V. Sin embargo, desde 1960, se remontó esta situación asignando un valor numérico a un punto fijo, como veremos más adelante.

La experiencia muestra que los coeficientes α_P y α_V son funciones explícitas o implícitas de la presión, y que si bien son de órdenes de magnitud similares, difieren entre sí con la presión y con la naturaleza de la sustancia considerada.

En la Tabla 2.1 se muestra la dependencia del coeficiente de expansión isobárico como función de la presión a la temperatura del punto triple del agua, que se toma como cero en la escala centígrada.

Tabla 2.1: *Fuente: F. Henning and W. Heuse, Z. Physik,* ***5*** *(1921), 285*

He		**H_2**		**N_2**	
P/torr	**$10^6\alpha_V$/℃ $^{-1}$**	***P/torr***	**$10^6\alpha_V$/℃ $^{-1}$**	***P/torr***	**$10^6\alpha_V$/℃ $^{-1}$**
504,8	3658,9	508,2	3660,2	511,4	3667,9
520,5	3660,3	1095,3	3659,0	1105,3	3674,2
760,1	3659,1				
1102,9	3658,2				
1116,5	3658,1				

En la Fig. 2.1 se representan gráficamente el comportamiento experimental de esta propiedad para las distintas sustancias.

En la Tabla 2.2 se presentan valores de α_P y α_V para distintos gases medidos a la temperatura del punto triple del agua y 1 atm de presión.

Tabla 2.2: *Valores de α_P y α_V de gases simples medidos a 0℃ y 1 atm*

sustancia	aire	H_2	CO_2	CO	N_2O	SO_2
$10^6\alpha_V$/℃ $^{-1}$	3670	3661	3710	3669	3719	3903
$10^6\alpha_P$/℃ $^{-1}$	3665	3667	3688	3667	3676	3845

Es posible expresar estos coeficientes como serie de potencias de la presión (medidos a 0℃). Algunos de estos desarrollos se mu estran en la Tabla 2.3,

Tabla 2.3: *Comportamiento de cómo α_P y α_V función de la presión, F. Henning and W. Heuse, Z. Elektrochemie,* ***5*** *(2001), 285.*

Nitrógeno	
$10^7\alpha_V$/℃ $^{-1}$=36604 + 0,117 p	$10^7\alpha_P$/℃ $^{-1}$=36604 - 0.134 p
Hidrógeno	
$10^7\alpha_V$/℃ $^{-1}$= 36604 – 0,012 p	$10^7\alpha_P$/℃ $^{-1}$=36604 + 0.017 p
Helio	
$10^7\alpha_V$/℃ $^{-1}$= 36604 – 0.019 p	$10^7\alpha_P$/℃ $^{-1}$=36604 – 0.004 p

Este análisis experimental de estos coeficientes de las leyes de Charles y de Gay-Lussac muestra que

$$\alpha_P \neq \alpha_V$$

Sin embargo en el límite para p → 0, estos coeficientes tienden a un único valor, tal como se observa del análisis de las Tablas 2.2 y 2.3, y que se representan en la ***Fig. 2.1***.

$$\text{lím}_{p\to 0}\ \alpha_P = \text{lím}_{p\to 0}\ \alpha_V = 3.6609\text{x}10^{-3}\ ℃^{-1} = 1/273,16℃^{-1}$$

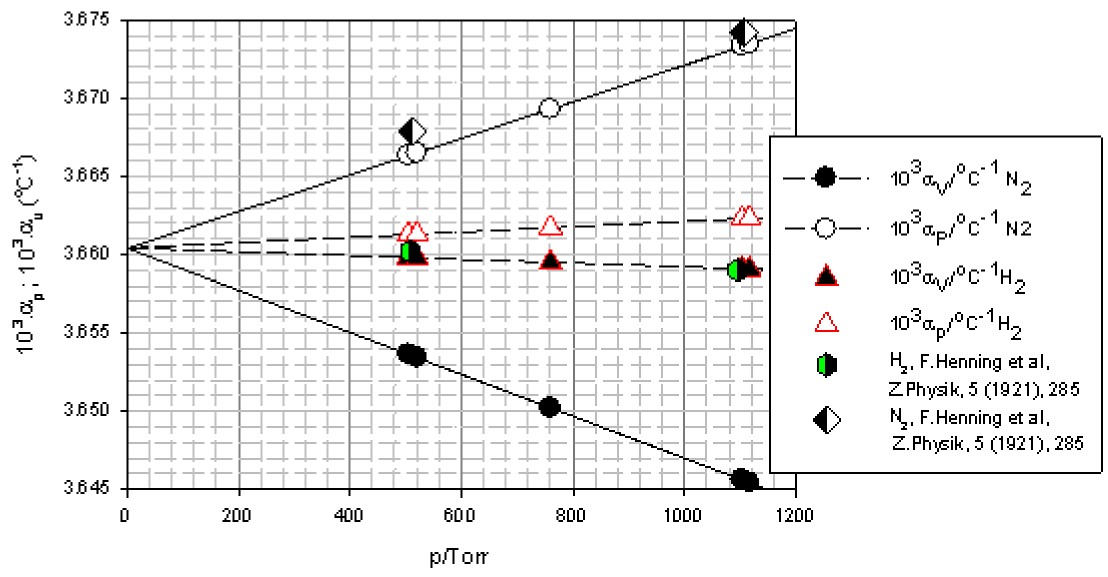


Fig. 2.1: *Comportamiento de los coeficientes experimentales α_V y α_p para N_2 e H_2 medidos a la temperatura del punto triple del agua.*
Debe observarse que la extrapolación a p→0 conduce a un único valor para ambos coeficientes. El valor extrapolado en las condiciones experimentales indicadas muestra que α/℃=1/273,16

2.3 Escala de temperatura.

Si se admite que existe una sustancia para la cual se cumplen simultáneamente las siguientes ecuaciones,

$$V = V_0(1+\alpha_p(t/°C) = V_0\alpha\left(\frac{1}{\alpha}+t\right) \qquad \text{a P y w constantes} \qquad 2.5$$

$$p = p_0(1+\alpha_V(t/°C) = p_0\alpha\left(\frac{1}{\alpha}+t\right) \qquad \text{a V y w constantes} \qquad 2.6$$

Estas expresiones contienen un factor que permite introducir una escala de temperatura (T) basada en el modelo del gas ideal. La unidad de temperatura en esta nueva escala es el Kelvin (K).

$$T/K = \frac{1}{\alpha}+t = 273{,}16+t \qquad 2.7$$

Con esta definición, la dependencia del volumen y de la presión para esta sustancia toma las siguientes formas sencillas:

$$V = V_0\cdot\alpha\cdot T \qquad \text{y} \qquad p = p_0\cdot\alpha\cdot T$$

Debe prestarse atención al hecho que la escala centígrada y la de los gases ideales corresponde a una transformación lineal, de manera que $\frac{\partial t}{\partial T} = 1$. Esta condición implica que la constante A(w,t) de la ley de Boyle pueda escribirse también como A(w,T).

Sin embargo, por razones que discutiremos más adelante, la escala centígrada no es estrictamente igual a la escala Celsius, aunque es aproximadamente igual. La escala Celsius se basa en el empleo de hielo fundente y no del punto triple. Por lo tanto, existe una diferencia sistemática la que ha sido subsanada mediante convenciones internacionales, tomando como temperatura de referencia T_0=273,15. La conversión de una escala a la otra se muestra en la Ec. 2.8.

$$t/(^\circ C) = T/K - T_0 = T/K - 273{,}15 \qquad \textbf{2.8}$$

Por lo tanto, la temperatura del punto triple del agua en la escala Celsius t_{pt}=0,01°C.

En general y sobre la base de la escala del gas ideal, si X es una propiedad que se emplea para construir una escala termométrica, y el valor de esta propiedad es $X_{273,16}$ en contacto con agua en su punto triple, entonces la temperatura en esta escala basada en el conocimiento de la propiedad será

$$\frac{X_{273,16}}{X} = \frac{273{,}16}{T} \qquad \textbf{2.9}$$

La propiedad X debe variar con el estado térmico del cuerpo con el que se pone en contacto. Esta propiedad puede ser el volumen de un líquido como Hg, la resistencia de un determinado material, etc.

2.4 Combinación de las leyes de Boyle y de Charles-Gay-Lussac. Ecuación de estado del gas ideal

Sobre la base de las consideraciones previas, la constante A(w,T) a presión y temperatura constante solo cambiará si se modifica la masa w del gas, ya que el volumen es una función monótona creciente de la masa de la sustancia (general). Entonces,

$$A(w,T) = C(T).w$$

Combinando las leyes de Boyle y de Charles-Gay Lussac, y recordando la expresión previa se debe cumplir la relación

$$pV = C(T).w \qquad \textbf{2.10}$$

Si se considera el volumen específico ϑ =V/w que es la inversa de la densidad del gas, se observa que esta relación solo cambia si se modifican la presión y/o la temperatura. Como $V=V_0 \cdot \alpha \cdot T$, entonces $p \cdot V_0 \cdot \alpha \cdot T = C(T) \cdot w$

Reordenando,

$$p\vartheta_o\alpha = \frac{C(T)}{T} \qquad \textbf{2.11}$$

Como p y T se pueden modificar en forma independiente si se fija p, la relación C(T)/T se vuelve constante, ya que ϑ_0 es el volumen específico del gas a 273,16 K, α=1/273,16. Entonces, si se llama $\xi = p \cdot \vartheta_0 \cdot \alpha$ se debe cumplir

$$C(T)= \xi.T \qquad \textbf{2.12}$$

ξ puede calcularse para cada gas como

$$\xi = \frac{V}{w}\frac{p}{T} \qquad \textbf{2.13}$$

La constante ξ cambia de gas a otro tal como lo hace la densidad o su volumen específico (ϑ).

Luego, si para dos gases diferentes se conocen sus volúmenes específicos en las mismas condiciones de p y T,

$$\xi_1 = \vartheta_1 \frac{p}{T} \quad y \quad \xi_2 = \vartheta_2 \frac{p}{T}$$

Admitamos que existen masas M_1 y M_2 para las cuales se cumple que

$$M_1.\ \xi_1 = M_2.\ \xi_2 = M.\ \xi \qquad \textbf{2.14}$$

Para comprender el significado de esta relación, si aproximadamente se pesan 32 gramos de oxígeno, cuyo volumen específico sea ξ_{O2} a 1 atm y 273,15 K, se deben pesar 28 gramos de N_2, ó 2 gramos de H_2 ó 44 gramos de CO_2 para que se cumpla la relación previa.

$$M_{CO2}.\ \xi_{CO2} = M_{O2}.\ \xi_{O2} = M_{H2}.\ \xi_{H2} = M_{N2}.\ \xi_{N2}$$

Estos números son llamados **masas molares M** y este procedimiento constituye la base de la construcción de una escala de pesos moleculares de

las sustancias puras. Se denomina **mol** a la cantidad de gas cuya masa es M. Esta condición se puede generalizar para cualquier gas si las propiedades del gas se evalúan en el límite de bajas presiones (Ec. 2.10). El producto de cada masa molar y el volumen específico en las mismas condiciones de presión y temperatura define una constante que resulta ser independiente de la naturaleza del gas. Llamando R a esta nueva constante, se debe satisfacer

$$R = M.\xi \qquad \textbf{2.15}$$

Esta es la constante general de los gases, cuyo valor en distintas unidades es

$$\mathbf{R = 0{,}08205\ L.atm.K^{-1}.mol^{-1} = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

Recordando que 1 cal = 4,184 J, se cumple R = 1,987 $cal.K^{-1}.mol^{-1}$. Debe observarse que R tiene unidades de energía por kelvin y por mol.

Reemplazando ξ en la ecuación **2.13**, se obtiene la ecuación de estado del gas ideal

$$pV = \frac{w}{M} RT = nRT \qquad \textbf{2.16}$$

La relación n=w/M es el número de moles contenidos en la masa m.

2.5 Ley de Avogadro

Una consecuencia de este análisis previo, muestra que si se reescribe

$$M_1 \vartheta_1 \frac{p}{T} = \mathrm{M}\vartheta_2 \frac{p}{T} = ... = M\vartheta \frac{p}{T}$$

En las mismas condiciones de presión y temperatura, la relación p/T es ahora constante, y por lo tanto, el volumen ocupado por las masas molares, que llamaremos el volumen molar V_m= M.ϑ de cada gas resulta ser el mismo e independiente de la naturaleza del gas, es decir $V_{1m}=V_{2m}=.....=V_m$

Esta es la llamada ley de Avogadro.

2.6 Aplicaciones de la ecuación del gas ideal

2.6.1 Determinación de la temperatura de un cuerpo en la escala del gas ideal. Termómetro de gases

En la Fig. 2.2 se esquematiza un termómetro de gas, que consta de un

recipiente de volumen V donde se introduce un gas real (cuya masa w se puede regular) y que está conectado a un manómetro para medir la presión.

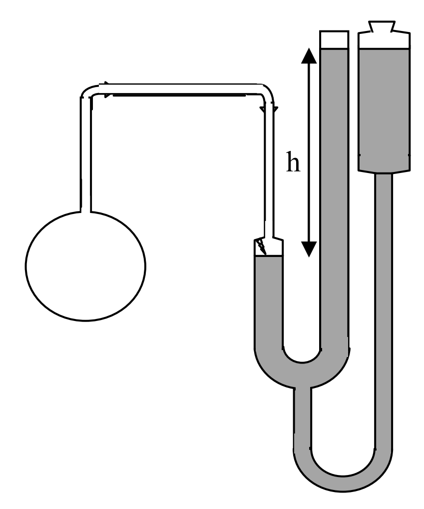


Fig. 2.2: Esquema básico de un termómetro de gas

El recipiente se coloca en contacto con un baño térmico cuya temperatura quiere evaluarse tomando como base la escala del gas ideal. El valor que debe resultar del análisis debe ser independiente de la naturaleza del gas con el que se carga el recipiente de volumen V. En este equipo el volumen del sistema es constante y se regula a través del líquido manométrico empleado. La presión se mide a partir del conocimiento de la altura h de la columna del líquido manométrico.

Como hemos visto, la ecuación del gas ideal resulta del análisis del comportamiento de los gases en el límite de p→0. Sin embargo, para una sustancia gaseosa cualquiera, el conocimiento de la presión y el volumen **no** es suficiente para evaluar la temperatura del cuerpo T sobre la base de esta ecuación.

Sin embargo, como la medida de la presión y la densidad de un gas no tienen demasiada complejidad, se puede **forzar** la aplicación de la Ec. **2.16** para obtener un número que tiene unidades de temperatura. El resultado obtenido **no es la temperatura T en la escala del gas ideal**. Por este motivo, denominaremos temperatura aparente T_{ap} al número que se obtiene de este proceso,

$$T_{ap} = \frac{p.V}{R} = \frac{pM}{\delta R} \quad con \quad \delta = \frac{w}{V} = \frac{M}{V_m} \qquad \textbf{2.16-a}$$

$\mathbf{T_{ap}}$ será función de la masa de gas presente en el sistema (consecuentemente la densidad), de su naturaleza y de la presión de trabajo.

Del análisis de este número para distintas condiciones de presión y densidad, se puede establecer una escala general para expresar la temperatura de un sistema en la escala del gas ideal.

La ventaja de este procedimiento radica simplemente en que esta nueva escala es independiente de la sustancia de trabajo.

Sin embargo, si se construyen distintos termómetros con gases diferentes, los que se colocan en contacto con el mismo baño térmico y se aplica la Ec. 2.17, la T_{ap} calculada variará con la naturaleza del gas empleado. De esta manera, para dos gases 1 y 2 se observará que $T_{ap1} \neq T_{ap2} \neq T$.

Si ahora se repite el experimento con un gas dado pero trabajando siempre con el mismo termómetro, aunque retirando o incorporando gas con el fin de variar su densidad y se aplica la Ec. **2.16-a**, el valor de la T_{ap} variará de manera regular con la presión que se mida. Lo mismo se observará en los otros termómetros que contengan distintos gases en contacto con el mismo baño térmico.

Cuando se analiza la dependencia de T_{ap} como función de la presión de trabajo y se construye un gráfico, como el que se indica en la Fig. 2.3.

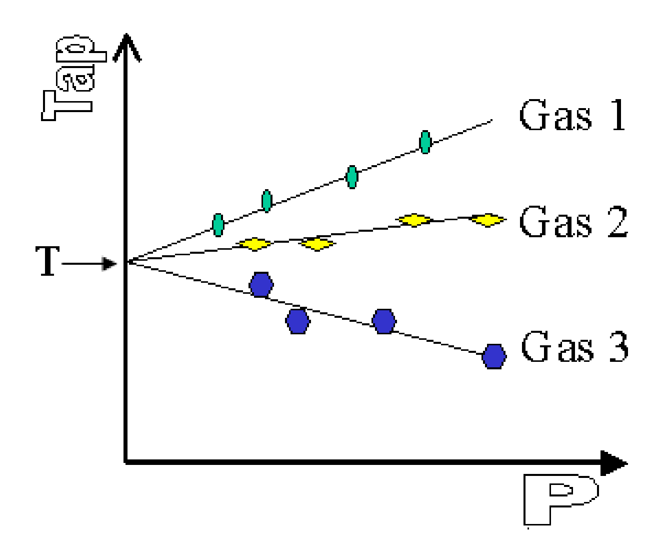


Fig. 2.3: *Comportamiento esquemático de la dependencia de la temperatura aparente con la presión.*

Si todos los termómetros están en contacto con el mismo baño térmico, se verifica experimentalmente que la extrapolación a p→0 conduce al mismo valor que identificaremos con la temperatura en la escala del gas ideal,

$$T = \lim_{p \to 0} T_{ap}$$

2.6.2 Ejercicio de aplicación

(a) A una cierta temperatura T, el volumen molar ocupado por argón a distintas presiones se da en la siguiente tabla:

p/atm	8,99	17,65	26,01	34,1	41,92	49,5	58,86	64,02
$V/dm^3\ mol^{-1}$	2,00	1,00	0,667	0,5	0,40	0,333	0,276	0,25

Con la información de esta tabla, evaluar la temperatura de la sustancia en la escala del gas ideal.

La temperatura aparente T_{ap} calculada como $T_{ap}=pV_m/R$ se presenta en la siguiente tabla para esta sustancia

p/atm	8,99	17,65	26,01	34,1	41,92	49,5	58,86	64,02
T_{ap}/K	219,1	215,2	211,5	207,8	204.4	200.9	198,0	195,1

En la Fig. 2.4 se muestra el comportamiento de la Tap como función de la presión. La extrapolación a p→0, permite obtener la temperatura del gas en la escala del gas ideal.

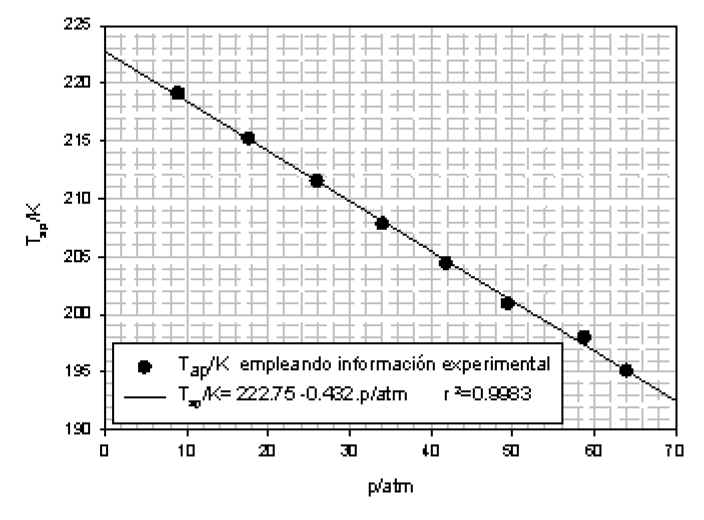


Fig. 2.4: *Comportamiento de la temperatura aparente como función de la presión*

La aplicación de la ley de los gases ideales a un gas real muestra que hay desviaciones sistemáticas entre la predicción y la experiencia. El uso de herramientas estadísticas, en este caso, de una regresión lineal permite obtener el valor de la temperatura en la escala del gas ideal. El análisis de regresión conduce al valor de T=222,75 K.

Si en lugar de Ar se emplease otro gas en contacto con el mismo baño térmico, la ordenada al origen debería ser la misma. Este procedimiento es general y sirve de base para calibrar termómetros contrastándolos contra un termómetro de gas "ideal".

2.6.3 Escala de temperatura

La definición de la unidad de temperatura ha sido motivo de reuniones internacionales desde hace un siglo.

La unidad Kelvin se define estrictamente como 1/273,16 de la temperatura del punto triple del agua (condición en la que existen agua sólida, agua líquida y agua vapor en equilibrio).

La temperatura T en la escala Kelvin se define sobre la base de los termómetros de gases, en los que se debe cumplir

$$\lim_{p\to 0} \frac{p_{273,16}}{p_T} = \frac{273,16}{T} \qquad \textbf{2.17}$$

Si se construyen termómetros diferentes al de gas (a volumen constante) recurriendo al empleo de una propiedad termométrica X, entonces, se puede definir la temperatura θ(X) tomando como referencia el valor de la propiedad a 273,16 K ($X_{273,16}$), tal como se indica en la Ec. 2.17-a,

$$\frac{X_{273,16}}{X} = \frac{273,16}{\theta(X)} \qquad \textbf{2.17-a}$$

La escala Celsius está definida mediante la Ec. 2.8. Esta ecuación expresa una relación lineal entre la escala Celsius y la Kelvin, de manera que se cumple que $\Delta T/K = \Delta t/^{o}C$. Por ejemplo, si se registra un $\Delta T=3$ éste es igual a un $\Delta t= 3^{o}C$ K.

La temperatura del hielo fundente, definida a la presión normal de una atmósfera estándar (1atm = 101325 Pa) y la del agua en su punto triple, estado en el cual el vapor ejerce la presión de 0,006037 atm (611,657 Pa) no son iguales. El punto de fusión del agua a 1 atm (hielo fundente) se ubica a 273,15 K. En consecuencia, la temperatura del punto triple en la escala Celsius es 0,01^{o}C.

2.6.4 Termómetros

Un termómetro es un instrumento que responde a los cambios térmicos de un sistema con el que se encuentra en equilibrio térmico recíproco.

Esta respuesta implica que debe existir alguna propiedad "termométrica" que puede medirse de manera sencilla y sobre la base de la cual puede construirse una escala de temperatura.

En la siguiente tabla se listan tipos de termómetros y las propiedades termométricas que son base para la medida y construcción de alguna escala de temperatura.

Tabla 2.3: *Tipos de termómetros y propiedades termométricas*

Tipo de termómetro	Propiedad termométrica
Termómetro de gas (a V constante)	presión
Resistencia (diferencia de potencial constante)	Ω
Par termoeléctrico	Fuerza electromotriz (FEM) térmica
Sal paramagnética	Susceptibilidad magnética (χ)
Radiación del cuerpo negro	Emisividad

De esta forma, se puede hallar una escala propia en la propiedad (que no es lineal en la escala del gas ideal) como puede apreciarse en la siguiente Tabla 2.4, y contrastando los valores de θ(X) entre distintos termómetros, los números que se asignan como temperatura no son iguales. El único valor común es el correspondiente al agua en su punto triple.

Tabla 2.4: *Comparación de termómetros (Referencia: M. Zemansky, Calor y Termodinámica, 4ta Ed. Aguilar, 1973)*

Punto fijo	Par termoeléctrico (cobre-constantán)		Resistencia de Pt		Termómetro de hidrógeno (V cte). La masa de gas en el termómetro varía			
	ε(FEM)/mV	θ(ε)	R/Ω	θ(Ω)	p_1	$\theta(p_1)$	p_2	$\theta(p_2)$
N_2 (PEN)	0,73	31,85	1,96	54,47	1,82	73,10	0,29	79,22
O_2 (PEN)	0,95	41,45	2,50	69,47	2,13	85,56	0,33	90,14
CO_2 (PSN)	3,52	153,60	6,65	184,79	4,80	192,81	0,72	196,66
H_2O (PT)	6,26	273,16	9,83	273,16	6,80	273,16	1,00	273,16
Sn (PFN)	17,50	763,63	18,56	515,75	12,76	512,56	1,85	505,35

Como puede observarse en la Tabla 2.4, las medidas de la presión de H_2 conducen a la temperatura de ebullición, fusión o sublimación de las sustancias indicadas en la tabla, cuando se evalúan en el límite para p→0. Todos los termómetros deben calibrarse contra alguna referencia como, por ejemplo, la del gas ideal. Por esta razón los termómetros que se proveen o construyen sobre la base de las medidas de resistencia, diferencias de potencial, etc. están provistos de la correspondiente curva de calibración.

2.6.5 Determinación del peso molecular de una sustancia gaseosa. Método de densidades límites

La masa molar de un gas ideal se puede evaluar a partir del conocimiento de su densidad ($\delta = w/V$), la temperatura y su presión.

$$M = RT.\delta/p$$

Pero en gases reales, aún a presiones bajas o moderadas,

$$M \neq RT.\delta/p.$$

En el límite p → 0 la ordenada al origen debe satisfacer la ley de Boyle, y en esas condiciones;

$$\lim_{p\to 0} (p/\delta) = RT/M \qquad \mathbf{2.18}$$

El valor de M *sin unidades* es el peso molecular de esta sustancia.

Ejercicio de aplicación

Evaluar la temperatura de una sustancia gaseosa y su masa molar a partir de las medidas de densidad a distintas presiones.

p/atm	0,750000	0,500000	0,250000
V_m/L mol^{-1}	29,8649	44,8090	89,6384
δ/gL^{-1}	1,07144	0,714110	0,356975

La temperatura del gas se puede obtener analizando el producto pV_m como función de la presión. En las Fig. 2.5a y 2.5b se muestran los comportamientos esperados como función de la presión. El límite para p→0, el gas debe cumplir con la ley de Boyle. En la Fig. 2.5a se grafica la relación p/δ versus p, y considerando la Ec. 2.18, de la ordenada al origen se debe obtener la relación RT/M, y de aquí el peso molecular en la escala del gas ideal.

El análisis de regresión (ver Fig. 2.4 b) conduce a la siguiente dependencia en el producto $p.V_m$:

$$p.V_m/L.atm.mol^{-1} = 22{,}4152 - 0{,}02185xp \qquad r^2=0{,}9985$$

El diagrama inserto **(b)** de la Fig. 2.5, se muestra pV_m vs p de donde se obtiene la ordenada al origen, y de este valor se calcula la temperatura del gas, ya que se cumple $\underset{p \to 0}{lím}\, pV_m = RT$. En este caso, t=0°C.

De la representación p/δ (en unidades de $atm.cm^3.g^{-1}$) se evalúa la ordenada RT/M)

$$p/\delta = 0{,}7005 - 6{,}73x10^{-4}.p \qquad r^2 = 0{,}9985$$

Luego, se puede obtener el valor del $lím_{p\to 0}$ (p/δ)=0,7005 $L.atm.g^{-1}$

A partir de este valor se obtiene el peso molecular, esto es,

$$M = 0{,}08205x273{,}2/0{,}7005 = 32{,}00\ g.mol^{-1}$$

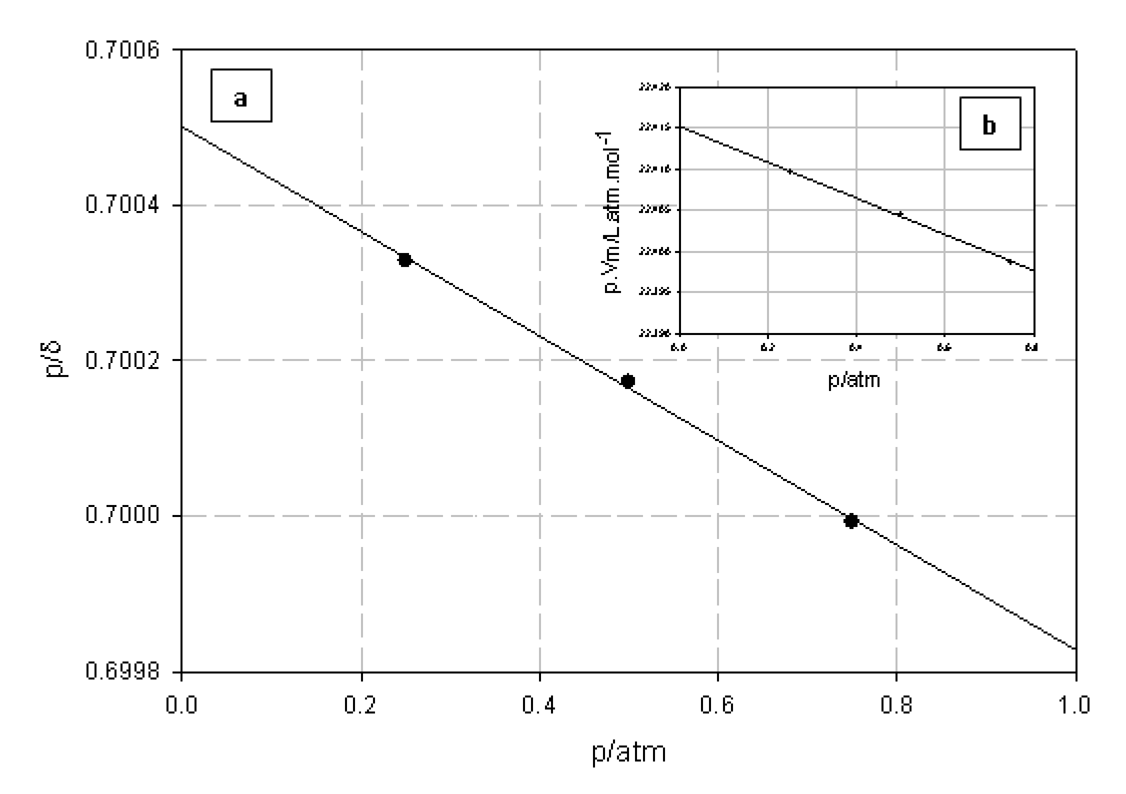


Fig. 2.5: *Evaluación del peso molecular a partir de medidas de la densidad de gases a una temperatura determinada.*

2.7 Mezcla de gases

2.7.1 Ley de Dalton

Considere un sistema constituido por n_1, n_2, ..., n_i moles de gases cuyo comportamiento individual satisface la ley del gas ideal.

Esta mezcla puede tratarse como un "único" gas en el que hay presentes **n** moles de "sustancia";

$$\mathbf{n} = n_1 + n_2 + ... + n_i = \Sigma\, n_i = pV/RT$$

En esta expresión, p es la presión que ejercen los **n** moles cuando a la temperatura T ocupan un volumen total V. Reordenando

$$p = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + ... + n_k \frac{RT}{V} = \sum_k n_k \frac{RT}{V}$$

Cada término en la ecuación precedente tiene unidades de presión. Se define la presión parcial p_k del k-ésimo componente a

$$p_k = n_k \frac{RT}{V}$$

La presión total de la mezcla estará dado por

$$p = p_1 + p_2 + ... + p_i = \Sigma\, p_i$$

La relación p_i /p = n_i /n define la fracción molar xi de la especie i-ésima en la mezcla gaseosa. Esta relación se conoce se conoce como ***ley de Dalton***,

$$p_i = x_i.p \qquad \textbf{2.19}$$

2.7.2 Peso molecular medio <M> de una mezcla gaseosa

Si se trabaja con w gramos de una mezcla gaseosa, de los cuales w_k es la masa del componente k-ésimo, entonces, el número de moles del componente presentes en el sistema será

$$n_k = \frac{w_k}{M_k} \Rightarrow w_k = n_k.M_k$$

Luego, $w = \sum_k w_k = \sum_k n_k.M_k$

Definiendo el peso molecular medio <M> asociado a esta muestra como

$$n.<M>= \sum_k n_k.M_k \Rightarrow \quad <M>= \sum_k \frac{n_k}{n}.M_k = \sum_k x_k.M_k \qquad \textbf{2.20}$$

En consecuencia, es posible obtener el peso molecular promedio sobre la base de la Ec. **2.20** o bien combinándola con la ecuación

$$\frac{pV}{RT} = n = \sum_k n_k = \frac{1}{<M>}\sum_k n_k.M_k = \frac{w}{<M>} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{\delta} = \frac{RT}{<M>} \qquad \textbf{2.21}$$

Las medidas de densidades y de pesos moleculares promedios en mezclas reactivas constituyen uno de los procedimientos sencillos para estudiar el equilibrio químico en fase gaseosa.

2.7.3 Aplicación de la ley de Dalton a mezclas de gases en equilibrio químico

La ley de Dalton puede aplicarse al estudio de mezclas de gases en equilibrio químico, si se admite el comportamiento ideal de las especies. Consideraremos el equilibrio químico entre un dímero (A_2) y su monómero (A). Sea n_0 es el número de moles de dímero incorporado al reactor donde se establece el equilibrio, cuando se ha disociado una fracción α del número inicial en ciertas

condiciones de presión y temperatura. El número de moles disociados de la especie A_2 será $\alpha.n_0$. Del análisis estequiométrico se puede evaluar el número de moles de cada especie en equilibrio, sus respectivas fracciones molares, presiones parciales y el peso molecular promedio de la mezcla:

	$A_2(g) \rightleftarrows$	$2A(g)$
Inicialmente	n_0	---
Equilibrio	$(1-\alpha).n_0$	$2\alpha.n_0$

Si el número de moles totales **n** = $(1 + \alpha).n_0$, verificar:

<M> es el peso molecular medio o promedio de esta mezcla de gases en equilibrio debe cumplir en este caso con

$$n = n_0.(1+\alpha) \Rightarrow \quad n = \frac{w}{<M>} \quad y \quad n_0 = \frac{w}{M_{A_2}}$$

De esta relación se obtiene

$$<M> = \frac{M_{A_2}}{1+\alpha} \qquad \textbf{2.22}$$

Una ventaja de este tipo de relación es la posibilidad de evaluar grados de disociación de gases en mezclas reactivas a partir de medidas de densidad. En este ejemplo,

$$\frac{p}{\delta} = \frac{RT}{<M>} \Rightarrow \alpha = \frac{p.M_{A_2}}{\delta.RT} - 1 \qquad \textbf{2.23}$$

2.7.4 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1

En una muestra de aire, despreciando otros gases minoritarios, la presión parcial del oxígeno es 0,20 atm y la de nitrógeno es 0,80 atm. En todo este análisis supondremos comportamiento ideal de la mezcla **(a)** Evaluar el peso molecular medio <M> de la muestra de gas. **(b)** Evaluar la densidad de una muestra de aire a 25℃

Considerando las definiciones previas (Ec. 2.20), el peso molecular promedio

del aire será

$$< M >= \sum_k x_k.M_k = 0.20x32 + 0.80x28 = 28,8g.mol^{-1}$$

A partir del conocimiento de este valor y aplicando la Ec. 2.21,

$$\frac{p}{\delta} = \frac{RT}{< M >} \Rightarrow \delta = \frac{p\cdot < M >}{RT} = 1,178\ g\cdot .L^{-1}$$

Ejemplo 2

En fase vapor el ácido acético se halla como dímero en una gran extensión, debido a la importancia en el doble puente hidrógeno que se establece entre dos unidades monoméricas,

Para esta sustancia se conoce que en su punto de ebullición normal (118,5℃, 1 atm), la densidad del vapor es 3,15 g/dm^3. Evaluar la fracción de dímero disociado (α), las presiones parciales del dímero (que indicaremos como A_2) p_{A2} y del monómero (A), p_A y el peso molecular promedio de la mezcla.

Aplicando la Ec. 2.23

$$\frac{1atm}{3,15g.L^{-1}} = \frac{0.08205L.atm.K^{-1}.mol^{-1}x(273,16+118,5)K}{\frac{120g.mol^{-1}}{1+\alpha}} \Rightarrow \alpha = \frac{1x120}{3,15x0.08205x(273,16+118,5)} - 1$$

De aquí, α= 0,185. Luego

$$x_{A_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 0,688 \quad x_A = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = 0,312$$

Las presiones parciales serán $p_{A_2} = x_{A_2}.p = 0,688\ atm \quad p_A = x_A.p = 0,312\ atm$

Finalmente, <M>=101,3 g.mol^{-1}.

Ejemplo 3

Se ha determinado el peso molecular promedio <M> de una muestra de ácido acético a distintas temperaturas y 1 atm de presión. Los resultados se indican en la siguiente tabla:

t/℃	124,8	134,8	144,8	154,6	164,8
<M>	90,35	87,00	81,99	77,73	74,14

El comportamiento de este sistema indica que el ácido acético debe estar asociado en fase gaseosa, ya que el peso molecular disminuye con el aumento de la temperatura. La asociación es muy estable y tiene lugar a través doble enlace hidrógeno entre moléculas de monómeros:

$$(CH_3COOH)_2 \rightleftarrows 2\ CH_3COOH$$

(a) Evaluar las fracciones molares y las presiones parciales de cada constituyente **(b)** recordando las definiciones básicas de constante de equilibrio en términos de las presiones parciales (K_p) y las fracciones molares (K_x), calcular sus valores a 124,8°C y a 164,8°C **(c)** la densidad de la mezcla a 144,8°C.

Aplicando la Ec. 30, $\alpha = \frac{M_{A_2}}{< M >} - 1$, se obtienen los siguientes valores,

t/°C	124,8	134,8	144,8	154,6	164,8
α	0,32	0,37	0,46	0,54	0.62
$d_{ímero}$	0,515	0,46	0,37	0,299	0,235
$m_{onómero}$	0,485	0,54	0,63	0,701	0,765

Con esta información pueden evaluarse las fracciones molares, las que se listan en la tabla.

Para esta reacción, las constantes de equilibrio, sin referirla a la condición estándar cómo se verá más adelante, estarán dadas por las siguientes expresiones.

$$K_x = \frac{x_M^2}{x_D} \Rightarrow K_p = \frac{p_M^2}{p_D} = K_x . p$$

Esto permite calcular las constantes de equilibrio a todas las temperaturas de la tabla precedente. A la presión de 1 atm y a las temperaturas de 124,8 y 164,8, los valores de K_p y K_x valen respectivamente 0,457 y 2,490.

Finalmente, la densidad se calcula como se indicara previamente para un sistema de un componente, pero ahora empleando el peso molecular promedio <M> en las condiciones de interés.

$$\delta = \frac{p. < M >}{RT} = \frac{1 atm.74,14 g.mol^{-1}}{0.08205 Latm.K^{-1}.mol^{-1} x 438 K} = 2,063\ g.L^{-1}$$

2.7.5 Ley de Amagat

Nuevamente, considere un sistema constituido por n_1, n_2, ..., n_i moles de gases ideales. Como antes, esta mezcla puede tratarse como un "único" gas en el que hay presentes **n** moles de "sustancia";

$$\mathbf{n} = n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_i = \Sigma\, n_i = pV/RT$$

Aquí, p es la presión que ejercen estos **n** moles cuando a la temperatura T ocupan un volumen total V.

Es posible escribir una expresión para el volumen de acuerdo con

$$V = n_1 \frac{RT}{p} + n_2 \frac{RT}{p} + n_3 \frac{RT}{p} \ldots\ldots = \sum_k n_k \frac{RT}{p}$$

Cada término en la suma precedente tiene unidades de volumen. Se define como volumen parcial V_k del k-ésimo componente a $V_k = n_k \frac{RT}{p}$. El volumen total de la mezcla se expresa como

$$V = V_1 + V_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots + V_i = \Sigma\, V_i$$

La relación entre el volumen parcial al volumen total es la fracción molar de ese constituyente.

$$\frac{V_k}{V} = \frac{n_k}{n} = x_k \qquad \textbf{2.24}$$

La relación indicada precedentemente (Ec. 2.24) se conoce como ***ley de Amagat***. Esta ley, que describe la aditividad de los volúmenes de cada constituyente en la mezcla en las mismas condiciones de presión y temperatura, fue introducida por **Emile H. Amagat** (Francia, 1841-1915). Es muy útil desde el punto de vista práctico para expresar la composición de mezclas de gases en volumen porcentual en cada componente o constituyente.

Ejemplo de aplicación

Una mezcla gaseosa contiene la siguiente composición en peso por cada cien gramos de muestra (% p/p): Hidrógeno (6%), CO (68%), nitrógeno (11%), dióxido de carbono (14%) y metano. **(a)** Expresar la composición de esta mezcla en volumen por ciento (volumen de sustancia cada 100 ml de mezcla) y su fracción molar **(b)** calcular el peso molecular medio de la mezcla.

El análisis de estos datos se resume en la siguiente tabla, considerando que la

masa total es de 100 g. Las fracciones molares que se calculen serán independientes de la masa total de la muestra gaseosa.

sustancia	g/100 g de gas	Nro. de moles	x	V%
H_2(g)	6	3	0,484	48,4
CO(g)	68	2,429	0,392	39,2
N_2(g)	11	0,393	0,063	6,3
CO_2(g)	14	0,318	0,051	5,1
CH_4(g)	1	0.063	0,010	1,0
Total	100 g	6,193	1	100 cm^3

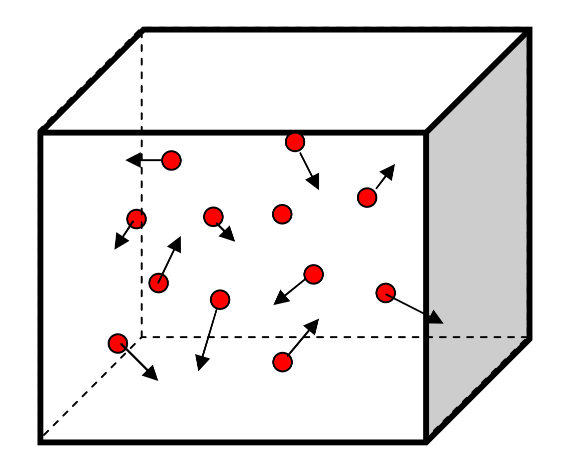
El peso molecular promedio es directamente el cociente de la masa de la mezcla y el número total de moles presentes en ella: <M> = 100/6,193 = 16,15 g.mol^{-1}.

CAPÍTULO 3

TEORÍA CINÉTICA DEL GAS IDEAL

PRESIÓN DEL GAS IDEAL

ENERGÍA CINÉTICA PROMEDIO Y TEMPERATURA



Capítulo 3

Teoría cinética del gas ideal. Ley de distribución de velocidades de Maxwell y de energía de Maxwell-Boltzmann. Principio de equipartición. Capacidades caloríficas de gases y sólidos

3.1 Introducción

El gas ideal, en condiciones de **equilibrio**, puede **imaginarse** como una colección de moléculas en continuo movimiento, donde no existen direcciones en su movimiento (**movimiento caótico**) ni flujos moleculares (**ausencia de gradientes de temperatura, concentración**, etc.),

Para desarrollar un modelo sencillo, hay que considerar los siguientes hechos intuitivos asociados con la naturaleza de los gases:

Una idea de cuál es la situación de un sistema gaseoso en equilibrio a una cierta temperatura y presión se resume a continuación:

- ✓ El gas consta de moléculas de masa ***m*** que se encuentran moviéndose al azar, chocando entre sí y experimentando interacciones intermoleculares entre ellas (atractivas y repulsivas)
- ✓ Como consecuencia del movimiento al azar, **no existen direcciones preferenciales del movimiento molecular**. El carácter caótico podrá analizarse trabajando con distribuciones estadísticas basadas en la teoría de las probabilidades. Al ser la velocidad una magnitud vectorial, podrá describirse en términos de sus componentes $\mathbf{v}= v_x\mathbf{i}+v_y\mathbf{j}+v_z\mathbf{k}$, donde i, j y k son los versores de un triedro elemental que permitirá la descripción de la distribución de velocidades y de sus componentes. Admitiremos que **las probabilidades** asociadas con las componentes de los vectores velocidad **son independientes** (véase más adelante la distribución de Maxwell- Boltzmann).
- ✓ El tamaño de las moléculas es despreciable frente a la distancia recorrida entre choque y choque.

- ✓ Los choques, en una primera aproximación, pueden suponerse *elásticos.*
- ✓ El número de moléculas por unidad de volumen es muy grande (a temperatura y presión ambiente, N/V ≈ $2{,}45\times10^{19}$ moléculas.cm^{-3} =$2{,}45\times10^{22}$ moléculas.L^{-1} = $2{,}45\times10^{25}$ moléculas.m^{-3}. Este número es suficientemente grande para considerar funciones de distribución continuas.

3.2 Importancia del “tamaño y la forma” de las moléculas

En principio, en un gas diluido, afirmamos que el tamaño de las moléculas es despreciable comparado con las distancias recorridas en el gas entre colisiones sucesivas (ver el *Capítulo 16*). Sin embargo, al disminuir el volumen total del sistema el tamaño de las moléculas se pone en evidencia.

La idea de la existencia de una región del espacio que pueda asignársele en forma “exclusiva” a una molécula dentro del cual las chances de ser ocupadas por otra es la base para considerar el volumen molecular.

Desde el punto de vista microscópico, las fuerzas de repulsión se vuelven importantes cuando las moléculas se acercan a distancias de “*contacto íntimo*” entre ellas. Las energías de movimiento asociadas a cada una de ellas hace muy difícil que se interpenetren en forma considerable aún a altas temperaturas y presiones.

La existencia de esta región es una consecuencia de las restricciones que impone la mecánica cuántica y no tiene una explicación clásica.

Como las fuerzas de interacción intermolecular, sean de atracción o de repulsión dependen tanto de la separación entre las moléculas como su orientación relativa, es de esperar que para una molécula su forma o su “geometría” molecular juegue un papel relevante.

Consideremos los siguientes casos generales de moléculas:

Moléculas monoatómicas: Debido a la distribución de carga electrónica, la simetría de la molécula puede ser asimilada a una esfera. Este es el típico caso de los gases nobles.

Moléculas polinucleares: La mayoría de las sustancias están constituidas por

moléculas polinucleares, como H_2, CO_2, H_2O, CH_2CH_2, C_6H_6, cuyas geometrías se alejan de una distribución de carga esférica. Estas moléculas pueden ser homonucleares, cuando provienen de la combinación de un solo tipo de átomos o heteronucleares.

Existe un problema adicional que debe considerarse. No existe un límite asociado con la distribución de carga que permita definir un volumen característico de la molécula. Más aún, para una misma sustancia, el resultado numérico asociado a la propiedad que denominaremos "volumen" molecular depende de la técnica empleada para su determinación.

Por simplicidad, las moléculas se considerarán partículas esféricas de radio r. Esta suposición determina que el potencial de interacción intermolecular entre pares de moléculas dependa solamente de la distancia entre las partículas y sea independiente de la orientación relativa entre ellas.

Una de las primeras aproximaciones será considerarlas como esferas duras (impenetrables) con o sin atracción intermolecular. Para que la molécula pueda comportarse como un cuerpo impenetrable, el potencial de repulsión debe ser infinito a distancias menores del radio que se le asigne a la esfera. De esta forma, el volumen de la molécula y el potencial de repulsión estarán estrechamente asociados.

3.3 Estimación del volumen molecular a partir de la densidad de un líquido

En la fase líquida, las moléculas se hallan a distancias muy próximas, prácticamente en contacto íntimo, aunque en dicha fase puedan existir huecos con un empaquetamiento que no es equivalente al observado en la fase sólida. El volumen molecular puede estimarse a partir del conocimiento de la estructura cristalina de una sustancia y su densidad.

Supongamos una sustancia líquida cuya densidad $\delta = 0,879\ g\cdot ml^{-1}$ con una masa molar es 78 $g.mol^{-1}$. Imaginando a las partículas como esferas duras, el volumen

de cada una de ellas será $v = \frac{4}{3}\pi.r^3$. Al considerar 1 mol a distancias del orden de la suma de los radios de estas esferas, el volumen molar será

$$V_m \approx N_0 \frac{4}{3}\pi.r^3 \Rightarrow \quad V_m = \frac{M}{\delta} \approx N_0 \frac{4}{3}\pi.r^3$$

Reemplazando por los valores del enunciado,

$$V_m = \frac{78}{0{,}879} \approx N_0 \frac{4}{3}\pi.r^3 \Rightarrow v = 1{,}10x10^{-22}\ cm^3 \Rightarrow r \approx 2{,}98x10^{-8}\ cm = 2{,}98\ \overset{o}{A} = 2{,}98x10^{-10}\,m = 298\,pm$$

Este resultado cualitativo muestra que en fase gaseosa a temperatura y presión ambiente, el volumen de una molécula es mucho menor que el volumen total de dicha fase. Por otro lado, el estudio de las propiedades físicas de las moléculas muestra que la polarizabilidad molecular, propiedad asociada con la redistribución de la densidad de carga en campos eléctricos externos, es del orden del volumen molecular.

3.4 Formas de energías que contribuyen a la energía interna del sistema

La energía interna U de las moléculas es la que proviene tanto de los movimientos moleculares como de la existencia de interacciones intermoleculares entre ellas.

Las energías asociadas al movimiento molecular de una molécula se pueden agrupar en aquellas que corresponden al movimiento del centro de masas de cada una de ellas respecto de un sistema de coordenadas de laboratorio y las que provienen de los movimientos relativos internos respecto del centro de masas. Así, la energía cinética de movimiento molecular asociada con la traslación se puede tratar como una partícula de masa m concentrada en el centro de masas, mientras que las correspondientes a los movimientos internos, referidos al centro de masas incluyen a las energías de rotación y de vibración.

A éstas debe sumársele la energía electrónica correspondiente y la energía contenida en los núcleos, que en este nivel del texto no se considerarán apreciables para describir las propiedades de las partículas.

En las moléculas, además de la energía asociadas con los movimientos de interés en esta etapa del estudio (cinética de traslación, rotación y vibración), debe sumársele la energía potencial resultante de las interacciones intermoleculares.
Todas estas formas de energía contribuyen a la energía interna del sistema.

Por este motivo, cuando un sistema modifica su energía interna puede deberse a un cambio en sus energías de movimiento molecular y/o en su energía potencial.
El peso relativo de contribución a la energía interna asociada con la energía potencial (atractiva y repulsiva) dependerá de la densidad del sistema.
Todas estas formas de energía son interconvertibles entre sí.

3.5 Consideraciones mínimas para el desarrollo del modelo de gas ideal

Para plantear un modelo para el gas ideal que a su vez sea consistente con las observaciones de las propiedades de los gases reales a bajas presiones ($p \rightarrow 0$), conviene repensar alguno de los hechos previos, introduciendo algunas simplificaciones que determinarán los alcances a validez de las conclusiones que se obtengan del modelo a desarrollar.
En este nivel de análisis, por simplicidad, no se considerarán las interacciones intermoleculares a distancia (atracción y repulsión). Sólo se considerarán las interacciones resultantes de los choques contra las paredes del recipiente (todas elásticas). La ausencia de atracciones y repulsiones, implica que el estado energético de una molécula es independiente de la energía que posean las otras. Esta consideración es consistente con la observación experimental a bajas presiones, donde la densidad del gas es muy baja ($\delta \rightarrow 0$) y en consecuencia la distancia entre moléculas se hace mucho mayor que el tamaño relativo entre ellas. En ese límite, la energía potencial entre pares de partículas tiende a cero (ver la sección 1.5 y la Fig. 1.2 en el Capítulo 1).
Las moléculas del gas ideal se considerarán como puntos de masa *m*. Como "partículas puntuales", éstas carecerán de una estructura interna. La masa *m* se halla localizada en el centro de masas de cada molécula, y sólo se considerarán

los movimientos del centro de masas (puntual) en el espacio.
Por otro lado, como el gas se halla en equilibrio, se pensará que las moléculas *realizan sus movimientos sin que existan direcciones preferenciales (caótico).*
El movimiento caótico *es una condición a priori* en este análisis. Sin embargo, L. Boltzmann demostró que las colisiones moleculares es la causa de la existencia de una distribución aleatoria de movimientos moleculares (ver el *Capítulo 16*).

En un mol de un sistema gaseoso real, las moléculas interaccionan entre sí y la intensidad de estas interacciones (atractivas y repulsivas) serán distintas entre los gases. En el proceso de extrapolación en el límite de $p \to 0$, estos efectos dejan de ser apreciables. En este proceso de extrapolación permanece solo una condición que es común para todas las sustancias a la misma temperatura: *la energía de movimiento cinético molecular*, manteniendo la distribución aleatoria de las velocidades que existe en el gas a cualquier presión.
Por lo tanto, la existencia de este tipo de contribución a la energía interna del sistema es la única que se considerará presente en el gas ideal y a su vez para justificar la naturaleza caótica del movimiento molecular.

3.6 La presión del gas ideal. Su origen en términos del modelo

La presión es la fuerza aplicada perpendicularmente a la unidad de superficie. Por otro lado, la fuerza es la variación del impulso por unidad de tiempo. Para explicar el origen de la presión del gas ideal en términos del modelo deben analizarse los choques contra las paredes y evaluar el *intercambio de cantidad de movimiento que experimentan las moléculas cuando colisionan caóticamente contra las paredes perpendicularmente a un elemento de área de superficie en la unidad de tiempo.*

El objetivo de este capítulo es analizar este proceso y expresar la presión del gas (propiedad macroscópica) en términos de magnitudes microscópicas propias de las moléculas del gas considerado.

3.6.1 Suposiciones

Como consecuencia del movimiento al azar, **no hay una dirección preferencial del movimiento**. Esta consideración nos lleva a proponer un tratamiento estadístico para describir la distribución de velocidades moleculares (v) y de las componentes (v_x, v_y y v_z) asociadas con **v**. *Las funciones de distribución estadísticas* que estén asociadas las componentes del vector velocidad **serán independientes entre sí** y se admitirá que existen las funciones de distribución $f(v_x)$, $f(v_y)$ y $f(v_z)$ asociadas a estas componentes. Las hipótesis previas tienen las siguientes implicancias desde el punto de vista físico:

- ✓ La probabilidad de hallar moléculas con componentes de velocidad en el entorno de $+v_x$ debe ser la misma que la de hallar moléculas con componentes en el entorno de **-**v_x**.** Lo mismo vale para las otras dos componentes. Luego, $\mathbf{f(v_x)=f(-v_y)}$. Esta condición indica que la función de distribución de cada una de las componentes de velocidad debe *ser par*.
- ✓ Si a la probabilidad de hallar moléculas con componentes en el entorno de v_x, v_y y v_z se la define como $f(v_x,v_y,v_z)$ entonces por la condición de independencia en estas probabilidades requiere que $f(v_x,v_y,v_z)= f(v_y)\cdot f(v_y)\cdot f(v_z)$.

Debe recordarse que en el modelo de gas ideal,

a.- Las moléculas carecen de estructura interna: la única forma de energía que poseen es *energía cinética de traslación*.

b.- Las moléculas no interactúan entre si, por lo que el estado energético de cada molécula es independiente de la energía que posean las otras. Además, al no existir fuerzas intermoleculares repulsivas estrechamente asociadas con el "volumen molecular", las partículas de un gas ideal se describirán como "puntos" de masa m en movimiento caótico.

c.- Los choques elásticos contra la pared están caracterizados por la conservación del momento cinético y de la energía cinética. Nótese que la energía total del sistema se conserva.

3.6.2 Velocidad cuadrática media

La velocidad molecular puede representarse como un vector **v** cuyas componentes son v_x, x_y, v_z. Así, trabajando sobre los versores i, j, k, la velocidad como un vector se expresa como

$$\mathbf{v} = v_x.\mathbf{i} + v_y.\mathbf{j} + v_z.\mathbf{k}$$

El producto escalar de **v** por sí mismo, conduce a

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Si se conoce la función de distribución $f(v_x,v_y,v_z)$, entonces la condición de independencia de las probabilidades nos permite escribir

$$f(v_x,v_y,v_z) = f(v_y)\cdot f(v_y)\cdot f(v_z)$$

Ahora se puede evaluar el promedio de v^2 como:

$$< v^2 >= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\cdot f(v_x)\,dv_x \cdot f(v_y)\,dv_y \cdot f(v_z)\,dv_z \qquad \textbf{3.1}$$

Teniendo en cuenta las propiedades de las integrales y además que las funciones de distribución están normalizadas

$$< v^2 > = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \cdot f(v_x)\,dv_x + \int_{-\infty}^{\infty} v_y^2 \cdot f(v_y)\,dv_y + \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 \cdot f(v_z)\,dv_z = < v_x^2 > + < v_y^2 > + < v_z^2 > \qquad \textbf{3.2}$$

Cada uno de los sumandos permite introducir el valor promedio del cuadrado de la componente de cada componente. Este resultado es consistente con las propiedades del teorema de la independencia de los eventos aleatorios.

$$< v_x^2 > = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \cdot f(v_x)\,dv_x \quad ; \quad < v_y^2 >= \int_{-\infty}^{\infty} v_y^2 \cdot f(v_y)\,dv_y \quad ; \quad < v_z^2 \cdot >= \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 \cdot f(v_z)\,dv_z \qquad \textbf{3.3}$$

Formalmente estas tres integrales son iguales, por lo que se debe cumplir $< v_x^2 > \; = < v_y^2 > = < v_z^2 \cdot >$. Por lo tanto, $< v^2 >= 3 \cdot < v_x^2 > \; = 3 \cdot < v_y^2 > = 3 \cdot < v_z^2 \cdot >$. De esta manera,

$$< v^2 >= \frac{< v^2 >}{3} \qquad \textbf{3.4}$$

Se define como velocidad cuadrática media a la magnitud

$$\sqrt{< v^2 >}$$

La importancia del conocimiento de $<v^2>$ se verá rápidamente al estudiar el mecanismo que explica la presión del gas ideal y la relación estrecha con la energía cinética molecular.

3.6.3 Origen de la presión del gas ideal: Choques de las moléculas contra las paredes e intercambio de cantidad de movimiento

Consideremos una molécula que dirige su trayectoria hacia una superficie y que experimenta una colisión elástica, tal como se esquematiza en la Fig. 3.1. Durante un cierto tiempo τ, la molécula experimentará en contacto con la pared una interacción que dará origen a la aparición de una fuerza f(t), cuyo valor medio podrá asociarse a un cambio en la cantidad de movimiento de la partícula.

Analizaremos la transferencia de cantidad de movimiento perpendicular a una pared. El vector velocidad **v** se puede descomponer en dos componentes, una perpendicular a la pared según el eje x ($\mathbf{v_X}$) y otra paralela a la pared ($\mathbf{v}_{||}$). Llamemos v_x a la componente perpendicular y $v_{||}$ a la que es paralela a dicha superficie.

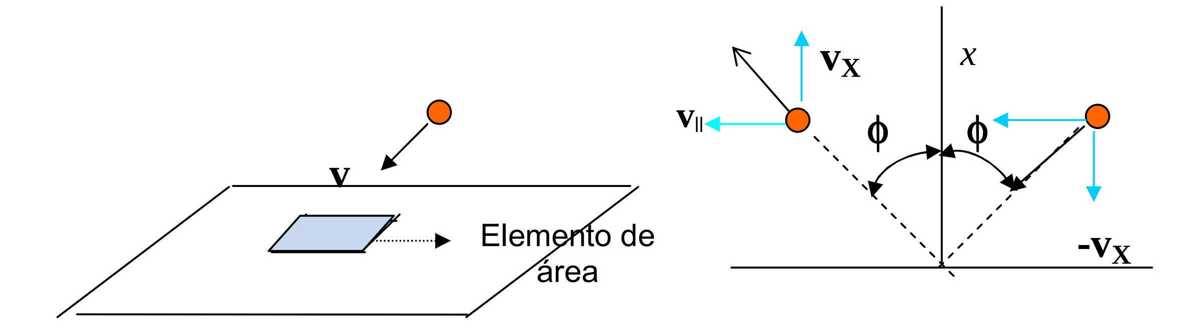


Fig. 3.1: *Representación esquemática del proceso de colisión. Observar el cambio en la dirección de la componente v_x. Este proceso es el mecanismo básico que da origen a la presión que ejerce el gas.*

Sea $dN(v_x)/N$ la fracción de moléculas con componentes de velocidad entre v_x y v_x+dv_x. Esta fracción corresponde a la función de distribución $f(v_x)dv_x$. Luego, el

número de moléculas en ese intervalo será $dN(v_x)=N.f(v_x)dv_x$. Consideremos los siguientes aspectos. Durante el choque contra la pared **el cambio en la cantidad de movimiento que experimenta la componente perpendicular de la molécula está dado**

$$m\, v_x - (- m\, v_x) = 2m\, v_x. \qquad \textbf{3.5}$$

En el intervalo de tiempo *dt* chocan contra la pared la cantidad de moléculas $dN(v_x)$ cuyas componentes de velocidad se hallan entre v_x y $(v_x + dv_x)$. Estas moléculas se hallarán comprendidas en un elemento de volumen prismático de base A y longitud $v_x.dt$, tal como se esquematiza en la Fig. 3.2. En este esquema, el grupo de moléculas que se dirigen a la pared izquierda (digamos de D→ I) colisionarán en el intervalo de tiempo dt. Un análisis similar se obtiene considerando que las moléculas se mueven de I→D.

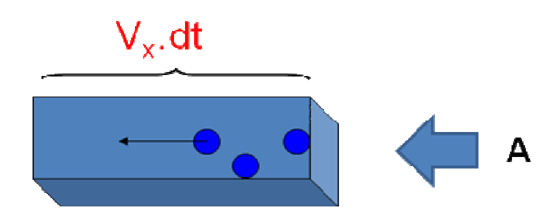


Fig. 3.2: *Representación esquemática del grupo de moléculas que tienen componente de velocidad entre v_x y v_x+dv_x que alcanzan la pared izquierda del recipiente.*

El número de moléculas con componente en la dirección I→D (ídem de D→I) que alcanzan el elemento de superficie A en el intervalo de tiempo dt, recorriendo la distancia $v_x.dt$ será

$$dN(v_x). = [\tilde{n}\ f(v_x)dv_x]_{I\to D}\ A.v_x dt \qquad \textbf{3.6}$$

Donde $[\tilde{n}\cdot f(v_x)dv_x]_{I\to D}$ *es el número de partículas que tienen velocidades en el intervalo* v_x y $(v_x + dv_x)$ y que *se mueven de izquierda a derecha y ñ=N/V.*

Al no existir direcciones preferenciales consecuencia de la paridad de la función de distribución de trabajo, esto es, $f(-v_x)=f(v_x)$,

$$[\tilde{n}\cdot f(v_x)dv_x]_{D\to I} = [\tilde{n}\cdot f(v_x)dv_x]_{I\to D} \qquad \textbf{3.7}$$

El cambio total de la cantidad de movimiento de este grupo de moléculas está

dado por el producto del cambio de cantidad de movimiento de cada una de ellas por el número de moléculas N(v_x). Luego:

$$2m.v_x\,.dN(v_x) \qquad \textbf{3.8}$$

Entonces, el número de choques contra un elemento de área A en la dirección x de la pared en el intervalo de tiempo dt estará dado por

$$\left[\tilde{n}\; f(v_x)v_x dv_x\right]_{I\to D}.A.dt \qquad \textbf{3.9}$$

A partir de aquí, se puede evaluar el cambio total del momento en el intervalo de tiempo dt resultante de las colisiones de este conjunto de moléculas N(v_x) (Ec. 3.10**)**:

(Cambio total del momento asociado a este conjunto) =

$$\left[\tilde{n}\; f(v_x)v_x dv_x\right]_{I\to D}.2mv_x A.dt = \left[\tilde{n}\; f(v_x)dv_x\right]_{I\to D}.2mv_x^2 A.dt \qquad \textbf{3.10}$$

La fuerza asociada con este proceso de colisiones moleculares contra la pared se puede expresar como el intercambio de cantidad de movimiento en la unidad de tiempo que experimentan las moléculas con componentes perpendiculares a la superficie (Ec. 3.11)

(Cambio total del momento de este conjunto por unidad de tiempo dt) =

$$\left[\tilde{n}\; f(v_x)dv_x\right]_{I\to D}.2mv_x^2 A \qquad \textbf{3.11}$$

Como no todas las moléculas tienen la misma velocidad según la dirección x, promediando sobre todas las componentes de velocidad, se obtendrá el cambio total de cantidad de movimiento.

Para evaluar la tasa de cambio total por unidad de área, deberá sumarse sobre todas las moléculas con componentes de velocidad que se hallan entre v_x y (v_x +dv_x). Debido al carácter continuo de la distribución, debemos escribir

$$2.m\left[\tilde{n}\int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x)dv_x\right].=2.m\left[\tilde{n}\,\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x)dv_x\right]=\tilde{n}\;m\left[\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x)dv_x\right] \qquad \textbf{3.12}$$

Recordando la definición de valor medio

$$\tilde{n}\;m.\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x).v_x^2 dv_x = \tilde{n}\;m.<v_x^2>=\frac{N}{V}m<v_x^2> \qquad \textbf{3.13}$$

Finalmente por la **Ec. 3.4**, $<v_x^2>=\frac{1}{3}<v^2>$

$$\frac{N}{V}\cdot m\cdot <v_x^2>=\frac{1}{3}\frac{N}{V}\cdot m\cdot <v^2> \qquad \textbf{3.14}$$

Esta ecuación expresa el cambio de cantidad de movimiento perpendicular a la superficie por unidad de área y unidad de tiempo. La fuerza F se define, en general, como **F** = d(m.**v**)/dt = m.d**v**/dt = m.**a**, donde **a** es la aceleración. La fuerza que actúa perpendicularmente a la unidad de superficie es la presión.
Luego, la presión p será:

$$p=\frac{1}{3}\frac{N}{V}\cdot m\cdot <v^2>=\frac{1}{3}\cdot \tilde{n}\cdot m\cdot <v^2> \qquad \textbf{3.15}$$

Esta relación vincula una propiedad macroscópica (presión) con magnitudes microscópicas como son la masa de las moléculas y su velocidad cuadrática promedio.

3.7 Velocidades moleculares, energía cinética promedio y temperatura

Si se reordena la **Ec. 3.15**

$$pV=\frac{1}{3}N\cdot m\cdot <v^2> \qquad \textbf{3.16}$$

La energía cinética de traslación ε de una partícula está dada por

$$\varepsilon=\frac{1}{2}\cdot m\cdot <v^2> \qquad \textbf{3.17}$$

Pero no todas las moléculas tienen la misma velocidad y por lo tanto la misma energía cinética. La manifestación macroscópica debe estar asociada con el valor medio de estas magnitudes. Por lo tanto el promedio sobre todas las velocidades moleculares, conduce a que la energía cinética de traslación promedio <ε> cumpla con la siguiente relación

$$<\varepsilon>=\frac{1}{2}m.<v^2> \qquad \textbf{3.18}$$

Obsérvese que Ec. 3.18 vincula la energía cinética promedio de las moléculas con la media del cuadrado de las velocidades moleculares.

Luego, $$pV = \frac{1}{3} N.m.< v^2 >$$ **3.19**

Si se considera la ecuación de estado del gas ideal p.V = n.R.T

$$pV = \frac{2}{3} N.\frac{1}{2} m.< v^2 >= \frac{2}{3} N.< \varepsilon >= nRT$$ **3.20**

con $n = N/N_0$

De la Ec. 3.20 se obtiene $$< \varepsilon >= \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T = \frac{3}{2} k.T$$ **3.21**

Esta última expresión constituye una relación fundamental entre la energía cinética de traslación promedio (**propiedad microscópica)** con la temperatura del gas (**propiedad macroscópica).**

En la Ec. 3.21, la relación R/N_0 define una magnitud fundamental (microscópica) que se denomina constante de Boltzmann (k)

$$\mathbf{k} = R/N_0$$ **3.22**

El valor de la constante de Boltzmann calculado a partir de la Ec. 3.22 es $1{,}381 \times 10^{-23}$ $J.K^{-1}$. Por lo tanto, la energía interna de un gas, cuando la única forma de energía es la proveniente del movimiento caótico molecular, se incrementa con la temperatura, porque aumenta la energía cinética promedio <ε>.

Si U es la energía interna del gas, y no se incluyen las interacciones intermoleculares como es el caso del gas ideal, entonces para un sistema de N partículas,

$$U = U_0 + N\cdot<\varepsilon> = U_0 + n\cdot N_0\cdot<\varepsilon> = U_0 + n\cdot N_0\cdot k\cdot T = U_0 + n\cdot R\cdot T$$ **3.23**

Donde U_0, se puede interpretar como el valor de la energía interna del sistema a T = 0.

El cambio de la energía interna por cada grado de aumento de la temperatura, evaluada a volumen constante, se conoce como capacidad calorífica a V constante $C_V = (\partial U/\partial T)_V$

Luego $$Cv = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = N.\left(\frac{\partial < \varepsilon >}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N.k = \frac{3}{2} n.R$$ **3.24**

Las expresiones para U y para C_V muestran que estas magnitudes son propiedades extensivas.

Finalmente, es posible hallar una expresión para la velocidad cuadrática del gas en función de la naturaleza del gas y su temperatura, pues

$$\frac{1}{3}N.m < v^2 >= N.k.T \qquad \textbf{3.25}$$

Luego, despejando, se obtiene la velocidad cuadrática media $\sqrt{< v_x^2 >}$

$$< v^2 >= \frac{3.k.T}{m} \Rightarrow \sqrt{< v^2 >} = \sqrt{\frac{3.k.T}{m}} \quad como \quad \frac{k}{m} = \frac{R}{M} \Rightarrow \sqrt{< v^2 >} = \sqrt{\frac{3.R.T}{M}} \qquad \textbf{3.26}$$

La Ec. 3.26 es útil para calcular velocidades cuadráticas medias.

Ejemplo

Evaluar la velocidad cuadrática media para H_2 (2g/mol), O_2 (32 g/mol), CO_2 (44 g/mol) Kr (84) y Hg (200 g/mol) a 300 K. Consideremos como ejemplo el caso del H_2(g),

$$\sqrt{< v^2 >} = \sqrt{\frac{3x8{,}31J.K^{-1}mol^{-1}x300K}{0{,}002kg.mol^{-1}}} = 1933\ m.s^{-1}$$

Los valores de la velocidad cuadrática media para los otros gases se listan a continuación,

Gas	H_2	O_2	CO_2	Kr	Hg
$\sqrt{< v_x^2 >} / m.s^{-1}$	1933	483,3	412,1	298,3	193,3

3.8 Distribución velocidades de Maxwell y distribución de energía de Maxwell- Boltzmann

La teoría cinética de los gases es una herramienta de mucho interés para el estudio de los sistemas a nivel microscópico.

Estamos ahora en condiciones de hallar una expresión para f(v). El tratamiento a seguir es el desarrollado por J. C. Maxwell. La estructura final de la teoría se debe

al trabajo de M. Boltzmann.
La idea central es hallar una expresión que describa la manera en que la energía de un sistema se distribuye entre las moléculas de un sistema en equilibrio termodinámico.
La distribución de energía está descripta por la ecuación de Boltzmann. ***Esta ley de distribución es general, y por lo tanto aplicable a los distintos tipos de energía mencionados más arriba (traslacional, vibracional, rotacional, etc., incluyendo la potencial)***.
En el presente nivel de aproximación al tema, consideraremos como caso particular el problema del gas ideal, aunque algunos de los resultados previos se pueden extrapolar a otras situaciones donde existan movimientos distintos del de traslación y las moléculas interactúen entre sí.
Una consecuencia importante de la teoría es el Principio de Equipartición, que trataremos más adelante. Con su apoyo, y en el marco de la mecánica clásica, generalizaremos los resultados a distintos tipos de movimientos como los que veremos en las siguientes secciones.

3.8.1 Ley de distribución de velocidades de Maxwell

En una sección previa se analizó cómo las propiedades macroscópicas de los sistemas están estrechamente relacionadas con las propiedades microscópicas promedios.
En ese análisis se introdujeron las funciones $f(v_x)$, $f(v_y)$ y $f(v_z)$ cuyo sentido físico está estrechamente relacionado con la fracción de moléculas, que en un sistema en equilibrio, deben poseer componentes del vector velocidad comprendidas entre ciertos intervalos, por ejemplo, entre v_x y v_x+dv_x en el caso de $f(v_x)$.
Si existen funciones de distribución asociadas a las componentes, debe existir también una función que describa como se distribuyen las velocidades moleculares en módulo. Llamemos a esta función de distribución $f(v)\cdot dv$, que dará la fracción del número total de partículas con velocidades moleculares comprendidas entre v y v+dv.

Estamos ahora en condiciones de hallar una expresión para todas las funciones de distribución. El tratamiento fue desarrollado por J. C. Maxwell (1831-1879) y dado a conocer entre los años 1860 y 1867.

Las hipótesis requeridas para desarrollar la teoría son básicamente las mismas que consideramos en el tratamiento de Bernouilli (1700-1782).

> ***Nota histórica**: Un tratamiento original del problema fue previamente desarrollado por John J. Waterston (1811-1883), un ingeniero civil con interés en este problema. En 1846, Waterston realizó un enfoque correcto y muy amplio de la teoría cinética de los gases, pero lamentablemente el órgano oficial de la Royal Society en Inglaterra, el prestigioso Proceedings of the Royal Society rechazó el manuscrito basado en consideraciones hoy insostenibles, objetando que, por ejemplo, la presión de los gases se asocia con el permanente bombardeo molecular sobre las paredes. Las consideraciones del modelo planteado por Waterston, para el criterio científico de la época, eran **"difíciles de admitir y sin sustento matemático" y un conjunto de proposiciones "sin sentido"**. Recién en 1892, Lord Rayleigh (1842-1919) como Editor del Philosophical Transactions publicó este material por su interés histórico y en desagravio a la incomprensión de la comunidad científica a su contribución. Este es uno de los tantos ejemplos en el campo de la ciencia donde el prejuicio y la incomprensión de los contemporáneos han afectado o demorado el desarrollo del conocimiento.*
>
> *La contribución posterior de Maxwell, quien no conoció este trabajo previo, fue aceptada, probablemente por el peso académico de su autor antes que por la "razonabilidad de sus consideraciones moleculares". La hipótesis de la existencia de moléculas era resistida por el grueso de la comunidad científica de su época, hasta principios del siglo XX.*

3.8.2 Evidencias experimentales de la existencia de distribuciones de velocidad y energía

En la teoría cinética de los gases sólo consideraremos la energía cinética de traslación de las moléculas. Entonces:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) \qquad \textbf{3.27}$$

La energía cinética de traslación (clásica) de una molécula puede tomar valores comprendidos en un amplio intervalo, para el análisis general, entre $0 < \varepsilon < \infty$.

Existen evidencias experimentales que apoyan la hipótesis sobre la existencia de una función de distribución de velocidades moleculares. ***Entre ellos, pueden mencionarse la presión de vapor de un líquido, la dependencia con la temperatura de las velocidades de cualquier reacción química, etc.***

Todas estas propiedades se caracterizan porque no todas las moléculas están en condiciones de participar en cada proceso, sino un conjunto dado cuya energía supera un valor crítico ε_0 *o un valor mínimo. Si todas las moléculas del sistema tuviesen la misma energía, o bien ninguna de ellas está en condiciones de superar esta energía* ε_0*, o bien todas participan, pues su energía* $\varepsilon > \varepsilon_0$*. En todo caso, dependerá de la temperatura, pero no existiría una dependencia regular de dichas propiedades con T.*

En general, muchas de estas propiedades (P) presentan una dependencia con la temperatura que posee la forma (muy importante) $\frac{\partial \ln(P)}{\partial T} = \frac{\varepsilon_0}{k.T^2}$, y si ε_0 es independiente de T, la integración conducirá a una expresión del tipo $\ln(P) = C - \frac{\varepsilon_0}{k.T}$, donde C es una constante de integración. Esta ecuación sugiere comportamientos exponenciales del tipo $P \propto \exp(-\varepsilon_0/k.T)$ para este tipo de propiedades P.

La ley de distribución de energías explicará estos comportamientos que describen muchos fenómenos en química, biología y ciencia de los materiales en general.

3.8.3 Deducción de la ley de distribución de velocidades moleculares (ley de distribución de Maxwell) y de energías (ley de Maxwell-Boltzmann)

Enfocaremos el problema desde dos perspectivas. La primera se basa en comparar las hipótesis existentes para deducir la distribución de velocidades con las que son conocidas para la ley de distribución de Gauss, que se emplea en

teoría de errores. A este lo llamaremos el tratamiento alternativo.
El segundo tratamiento requiere elementos de la termodinámica estadística para deducir la ley de distribución de Boltzmann. Este tratamiento se presenta en el *Anexo I*.

Para hallar la ley de distribución deberemos recordar que:

- ✓ El sistema está constituido por un número muy grande de partículas (N) de volumen despreciable frente al volumen total del sistema (V). Estas partículas se hallan en movimiento constante y su dinámica obedece en todo momento las leyes del movimiento de Newton;
- ✓ El sistema se encuentra en equilibrio, de manera que la densidad de partículas ñ = N/V es uniforme, y en cualquier elemento de volumen dV siempre deberá encontrarse un número dN de partículas suficientemente importante como para que cualquier análisis tenga significado estadístico;
- ✓ Las partículas están sometidas a un movimiento caótico de manera que no existan en el sistema direcciones preferenciales asociadas con este movimiento.

Desde el punto de vista histórico, la teoría se desarrolló sin que fuese necesario el conocimiento de cuántas moléculas pueden estar presentes en un mol de sistema ni de las dimensiones moleculares.
El tratamiento del problema no requiere la resolución de ecuaciones de movimiento a partir de condiciones iniciales conocidas para este sistema. La magnitud de la tarea que significa resolver un sistema de ecuaciones diferenciales para un sistema dinámico como el de los gases, hace imposible el tratamiento exacto.
Por este motivo, se adoptará una aproximación basada en la aplicación de nociones básicas de la estadística matemática, de forma tal que los resultados que se obtengan representarán comportamiento promedios asociados con estas partículas antes que una descripción basada en el movimiento individual de cada una de ellas.

3.8.4 Tratamiento alternativo para la deducción de la ley de distribución de Maxwell

Se basará en la comparación de los postulados de la teoría de errores de Gauss y los correspondientes a la ley de distribución de Maxwell. Las hipótesis básicas son comparables y por lo tanto debe esperarse que las ecuaciones que describan la función de distribución de Gauss y la función de distribución de Maxwell sean similares. Este enfoque resalta la naturaleza aleatoria de la distribución de velocidades moleculares en un sistema en equilibrio.

DISTRIBUCIÓN DE GAUSS	**DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES DE MAXWELL**
Consideraciones/hipótesis	Consideraciones/hipótesis
✓ Los errores son eventos aleatorios ✓ La probabilidad de cometer un error en el intervalo entre x y x+dx se puede calcular si existe una función continua f(x), tal que f(x).dx es su medida.	✓ Las moléculas se mueven al azar ✓ Las componentes del vector velocidad pueden tomar cualquier valor entre ∞ e -∞ ✓ Existe una función $f(v_x)$ que permite calcular la probabilidad de observar el valor de una componente entre v_x y v_x+dv_x ✓ Esta probabilidad es $f(v_x).dv_x$
✓ En una serie de medidas experimentales no existen errores más probables que otros ✓ La probabilidad de cometer errores por exceso es la mima que la de cometer otros por defecto. Luego, f(x)=f(-x) (debe ser una función par) ✓ La probabilidad de cometer errores muy grandes es muy baja, cumpliéndose que $\underset{x\to\infty}{lím} f(x) = \underset{x\to-\infty}{lím} f(x) = 0$	✓ En un sistema en equilibrio no existen direcciones preferenciales ✓ La probabilidad de observar el valor de componentes entre v_x y $v_x+ dv_x$ y $-v_x$ y $-v_x+ dv_x$ es la misma Luego, $f(v_x)=f(-v_x)$ (debe ser una función par) ✓ La probabilidad de observar moléculas con velocidades muy altas es muy baja, cumpliéndose que $\underset{v_x\to\infty}{lím} f(x) = \underset{v_x\to-\infty}{lím} f(x) = 0$
✓ Las probabilidades de cometer un error x_2 cuando en una medida previa se ha cometido un error x_1 son independientes Entonces, si $f(x_1,x_2)$ es esta probabilidad se debe cumplir: $f(x_1,x_2) = f(x_1).f(x_2)$	✓ La probabilidad de observar moléculas con componentes de velocidad entre v_x y v_x+dv_x es independiente de los valores de las otras componentes. Entonces $f(v_x,v_x,v_z) = f(v_x).f(v_y). f(vz)$

A igualdad de consideraciones deben esperarse que las funciones tengan la misma forma matemática.

✓ Para la distribución de Gauss se conoce que $f(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma}\exp(-\frac{x^2}{\sigma^2})$

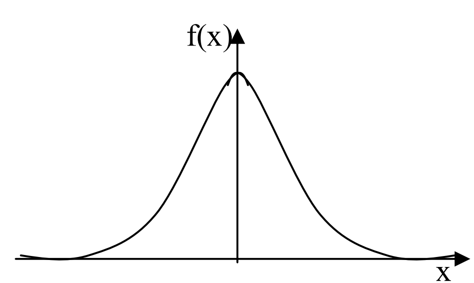
Con σ^2 = varianza, con esperanza matematica E(x) = 0

✓ *Por* analogía, *propondremos la siguiente expresión para f(v_x)*

$$f(v_x) = A.\exp(-\lambda.v_x^2)$$

La función es par, con A y λ parámetros a determinar para este problema físico.

✓ Además para la distribución de Gauss,



Por otro lado, ∫f(x).dx =1 (la integral se extiende entre -∞ e ∞

✓ *Calculo* de *A*

Si $f(v_x) = A.\exp(-\lambda.v_x^2)$

es una función de distribución, entonces la probabilidad de observar moléculas con algún valor en esta componente en todo el intervalo de definición de la variable debe ser unitaria.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)dv_x = A.\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda.v_x^2)dv_x = 1$$

✓ Integral de Poisson

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\frac{x^2}{\sigma^2})\frac{dx}{\sigma} = 1$$

Llamando u = x/σ

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2)du = 1$$

Reordenando y recordando propiedades de integrales se tendrá:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\frac{x^2}{\sigma^2})\frac{dx}{\sigma} = \sqrt{\pi}$$

Otra forma de esta integral es la siguiente

$$\int_{0}^{\infty} \exp(-\frac{x^2}{\sigma^2})\frac{dx}{\sigma} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Esta integral se conoce como "*Integral de Poisson*".

✓ De la expresión previa, llamando $u = \lambda^{½}.v_x$, se obtiene $u = \lambda^{½}.v_x$

Luego, esta integral puede reescribirse

$$\frac{A}{\sqrt{\lambda}}\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2)du = 1$$

Esta integral, es comparable a simple vista con la analizada bajo el epígrafe de integral de Poisson. Luego, $A\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = 1$

De donde se obtiene,

$$A = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}$$

Finalmente

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}.\exp(-\lambda.v_x^2) \qquad \textbf{3.28}$$

Expresiones similares existen para f(v_y) y f(v_z)

$$f(v_y) = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}.\exp(-\lambda.v_y^2)$$

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}.\exp(-\lambda.v_z^2)$$

La representación gráfica de la función indicada en la **Ec. 28** se muestra en la Fig. 3.3 para dos valores de λ. Esta ecuación cumple con la condición de ser par, y su forma es la característica campana de Gauss estudiada en teoría de errores.

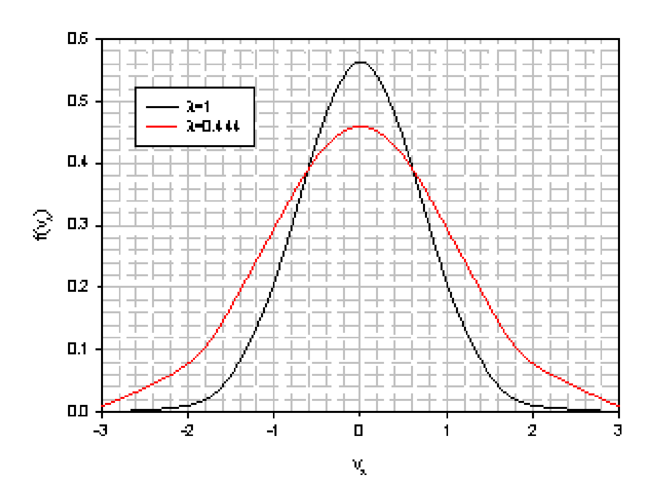


Fig. 3.3: *Comportamiento gaussiano de la ley de distribución de componentes de velocidades*

3.8.5 Cálculo del parámetro λ en la Ec. 3.28

Admitiremos que existe una función f(v) que permite calcular la probabilidad de hallar moléculas con velocidades en módulo (independiente de los valores de las componentes) comprendidas entre v y v+dv. La fracción de estas moléculas que cumplen con esta condición se asocia con f(v). Así dN(v)/N = f(v).dv.

Sabemos que $f(v_x,v_x,v_z)$. $dv_x.dv_x\ dv_z$, es la probabilidad de hallar moléculas con componentes del vector velocidad comprendidas entre (v_x y v_x+dv_x), (v_y y v_y+dv_y) y (v_z y v_z+dv_z) ***simultáneamente***. Esta expresión puede reescribirse sobre la base del postulado de la independencia. Esto es:

$$f(v_x,v_y,v_z).\ dv_x.dv_x\ dv_z = f(v_x).f(v_y).f(v_z).\ dv_x.dv_x\ dv_z \qquad \textbf{3.29}$$

Obsérvese que

$$f(v_x,v_y.v_z) = f(v_x).f(v_y)f(v_z) \qquad \textbf{3.30}$$

Es importante resaltar que esta probabilidad sólo depende del módulo del vector velocidad y no de sus componentes. En efecto,

$$f(v_x,v_y.v_z)=f(v_x).f(v_y)f(v_z)=\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}.\exp[\ -\lambda.(v_x^2+v_y^2+v_z^2)]=\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}.\exp[\ -\lambda.(v^2\ ]=\rho(v^2) \qquad \textbf{3.31}$$

El término $\rho(v^2)$ muestra que esta función de distribución debe depender del cuadrado de la velocidad. La Ec. 3.31 es la base para hallar la función buscada.

Si se tienen dos vectores de la misma norma pero distintas componentes, la probabilidad de hallar moléculas en el entorno de estas componentes debe ser la misma, y no debe ser función de los valores de estas componentes, debiendo solamente cambiar con la velocidad molecular.

$$f(v'_x,v'_y.v'_z)=f(v'_x).f(v'_y)f(v_z)=\rho(v^2) \qquad \textbf{3.32}$$

Sin embargo es posible hallar la función f(v), realizando algunos arreglos matemáticos sencillos, como veremos a continuación.

Geométricamente, se puede construir un espacio auxiliar cuyos ejes coordenados son las componentes del vector velocidad y el cual se pueden representar elementos de volumen en tanto en coordenadas cartesianas como esféricas, tal como se esquematiza en las **Fig. 3.4** y **Fig. 3.5**. A este espacio auxiliar se le suele denominar "espacio de velocidades".

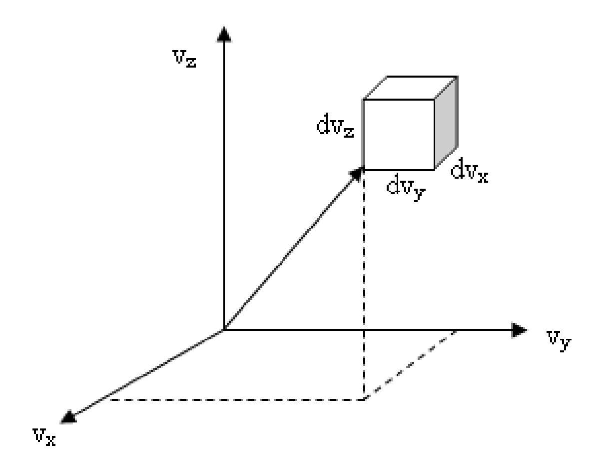


Fig. 3.4: *Representación de un elemento de volumen en el espacio de velocidades moleculares con* $dV=dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$

En un elemento de volumen en el sistema de coordenadas cartesianos que se esquematiza en la Fig. 3.4 deberíamos encontrar el número de moléculas cuya fracción representa

$$f(v_x,v_y,v_z).\ dv_x.dv_x\ dv_z$$

Estas moléculas poseen simultáneamente velocidades en el entorno de las componentes v_x, v_x y v_z. Este número, en un sistema en equilibrio, no depende de las coordenadas espaciales instantáneas de las moléculas.

En coordenadas polares, un elemento de un casquete esférico, generado por dos esferas de diámetros ***v*** la primera y (***v+dv***) la segunda, posee un volumen $dV= 4.\pi.v^2.dv$.

En este elemento de volumen, podrán contarse todas moléculas cuya fracción está representada por la función de distribución

$$f(v).\ dv$$

independientemente de cuáles sean las componentes de sus velocidades moleculares.

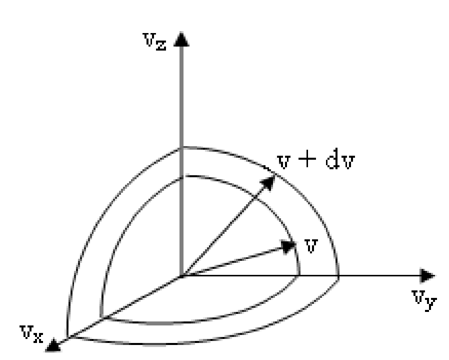


Fig. 3.5: *Representación de elementos de volumen en coordenadas cartesianas y coordenadas polares (esféricas).*

Para calcular f(v)dv a partir de $f(v_x,v_x,v_z)\ dv_x.dv_x\ dv_z$, debemos convertir el elemento de volumen expresado en coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas.

Este es un problema general en matemática básica. Como repaso, consideraremos los esquemas indicados en la Fig. 3.6a y Fig. 3.7b,

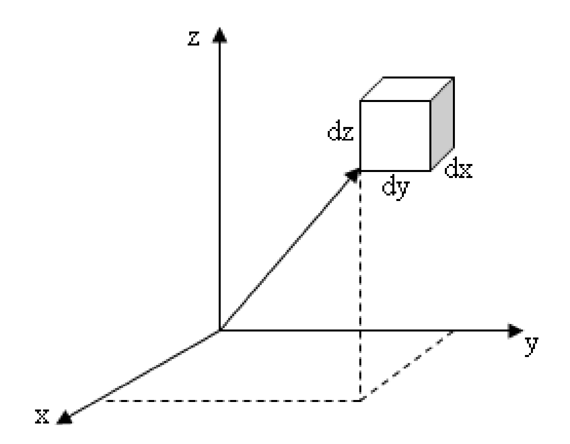


Fig. 3.6a: *Elemento de volumen en coordenadas cartesianas dV = dx.dy.dz*

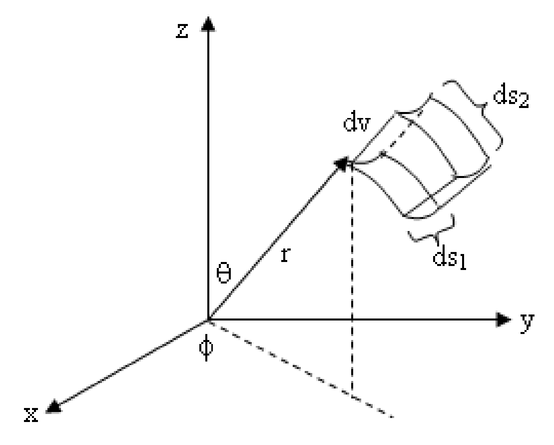


Fig. 3.7b: *Elemento de volumen en coordenadas esféricas dV = $ds_1.ds_2.dv$. Las aberturas angulares son $d\theta$ y $d\phi$.*

Luego, debe verificarse que $dx.dy.dz = ds_1.ds_2.dv = J.dr.d\theta.d\phi$, siendo J el Jacobiano de la transformación de coordenadas de cartesianas a polares.

Un análisis sencillo, permite mostrar que $ds_1 = r.\text{sen}\theta.d\phi$, mientras que $ds_2 = r.d\theta$. El elemento de volumen en coordenadas esféricas será entonces, $ds_1.ds_2.dr = r^2.\text{sen}\theta.dr.d\theta.d\phi$, y para mantener la medida, $dx.dy.dz = J.dr.d\theta.d\phi$, siendo J el Jacobiano de la transformación de coordenadas. El Jacobiano de esta transformación resulta, $J = r^2.\text{sen}\theta$. Este análisis puede aplicarse al espacio de velocidades. Por lo tanto, volviendo al planteo inicial, el pasaje de coordenadas cartesianas $dv_x.dv_x\ dv_z$ a coordenadas esféricas, donde el vector velocidad se caracteriza por su módulo, y las variables angulares θ y ϕ, es

$$dv_x.dv_x\ dv_z = v^2.\text{sen}\theta.dr.d\theta.d\phi$$

Esta sustitución conduce a,

$$f(v_x,v_y,v_z).\ dv_x.dv_x\ dv_z = \rho(v^2).\ v^2.\text{sen}\theta.dv.d\theta.d\phi \qquad \textbf{3.33}$$

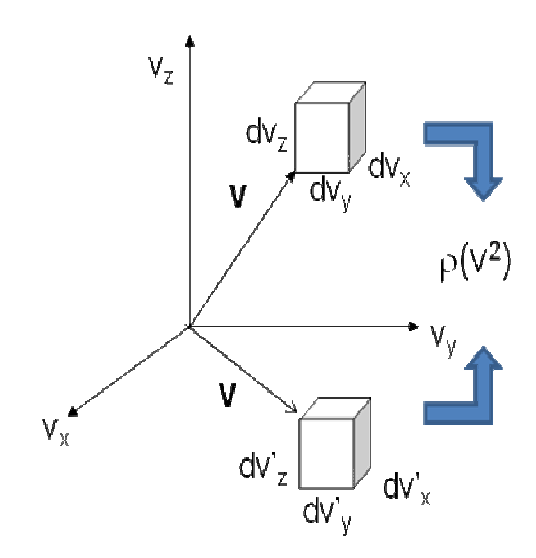
Recordemos que la función de distribución que se desea hallar, f(v).dv, es independiente de los valores de las componentes. A partir de esta última expresión podemos hallar la expresión para f(v), si se integran las variables angulares del segundo término ($0 < \theta < \pi$, $0 < \phi < 2\pi$). Este proceso, directamente

conduce a la función buscada, a saber, $\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} v^2.sen\theta\, d\theta\, d\phi\, dv = 4\pi v^2 dv$. Esta expresión corresponde al volumen del casquete esférico de radio v.

Con estas consideraciones, ahora se obtienen la Ec. 3.34 y 3.35, que describen las probabilidades y las funciones buscadas.

$$f(v)dv = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}.\exp[\ -\lambda.v^2\ ]4\pi\, v^2 dv = 4\pi\, v^2 \rho(v^2)dv \qquad \textbf{3.34}$$

Por lo tanto $$f(v) = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}.\exp[\ -\lambda.v^2\ ]4\pi\, v^2 = 4\pi\, v^2 \rho(v^2) \qquad \textbf{3.35}$$



En este diagrama se esquematiza la condición implícita en la Ec. 3.32,
$f(v'_x, v'_y.v'_z) = f(v'_x).f(v'_y)\,f(v_z) = \rho(v^2)$

La Ec. 3.35 requiere un análisis adicional. Si se tienen dos vectores de la misma norma v pero distintas componentes, como se esquematiza en el diagrama previo, en condiciones de equilibrio interno en el gas, la probabilidad de hallar moléculas en el entorno de estas componentes debe ser la misma en los elementos de volumen $dv_x dv_y dv_z$ y $dv'_x dv'_y dv'_z$, y pero no de los valores de estas componentes, debiendo solamente cambiar con la velocidad molecular.

Como $v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2=v'_x{}^2+v'_y{}^2+v'_z{}^2$, se debe cumplir que $f(v_x,v_y.v_z)=f(v'_x,v'_y,v'_z)$.

3.8.6 Velocidad más probable

El comportamiento de f(v) como función del módulo del vector velocidad depende del producto de dos factores, que se resumen en el núcleo de la función f(v), a saber, $v^2.\exp[-\lambda.v^2]$. En la Fig. 3.7 se representa el comportamiento de $\rho(v^2)$ y del elemento de volumen de un casquete esférico de espesor unitario ($dv=1m.s^{-1}$, si la velocidad se expresa en $m.s^{-1}$. El parámetro $\lambda=0{,}005\ s.m^{-1}$.

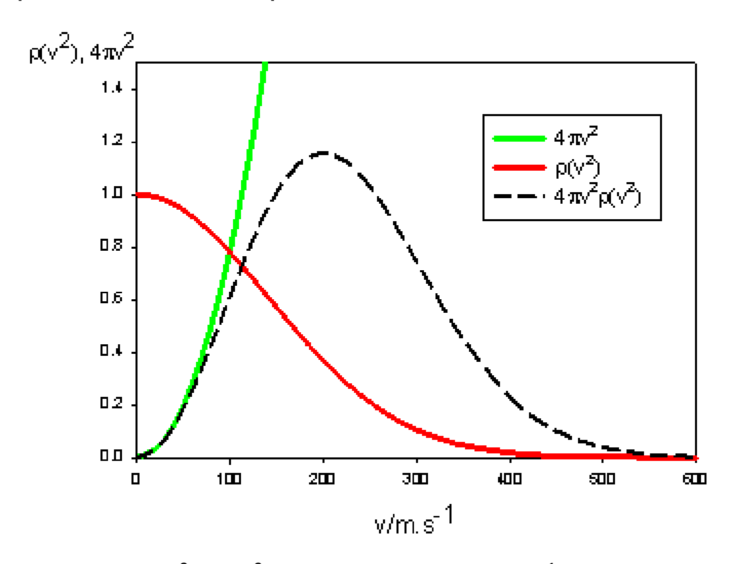


Fig. 3.7: *Comportamiento de $\rho(v^2)$, $4\pi v^2$ y de su producto ($\lambda/s.m^{-1}=1/200$)*

La representación esquemática que se muestra en la Fig. 3.7 permite observar que el comportamiento de la función f(v), a bajas velocidades ($v<\lambda^{-1}$), está gobernada por el crecimiento del volumen del casquete esférico, mientras que para $v>\lambda^{-1}$ la exponencial negativa es dominante. El producto de las dos, determina que la función deba exhibir un máximo. Este comportamiento es general.

La función f(v) debe presentar un máximo, tal como se muestra en la Fig. 3.8.

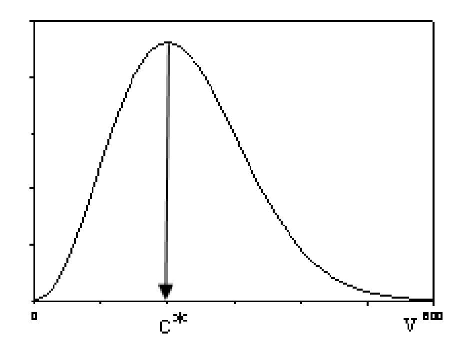


Fig. 3.8: *Representación esquemática de f(v) en función de la velocidad.*

La velocidad para la cual la función f(v) presenta un máximo se la denomina *velocidad más probable* c*. Se puede encontrar la relación entre el parámetro λ y la velocidad c*, derivando la función f(v) e igualando a cero, a saber $\left(\frac{\partial f(v)}{\partial v}\right)_{v=c^*}=0$. Luego

$$c^* = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad \mathbf{3.36}$$

A partir de la Ec. 3.36, el parámetro A puede reescribirse en términos de c*. Luego

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}c^*} \quad \mathbf{3.37}$$

La función de distribución, en términos de c* toma la forma que se indica en la Ec. 3.38.

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\frac{v^2}{c^{*3}}\exp\left[-\left(\frac{v}{c^*}\right)^2\right] \quad \mathbf{3.38}$$

El conocimiento de f(v) permite evaluar la velocidad media $\langle v \rangle$ y $\langle v^2 \rangle$ o el valor medio de cualquier otra magnitud que dependa de v.

3.8.7 Velocidad media

La velocidad media se evalúa con la ayuda de la función de distribución de velocidades moleculares, entonces

$$< v >= \int_0^\infty v.f(v).dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty v.\frac{v^2}{c*^3}\exp\left[-\left(\frac{v}{c*}\right)^2\right]dv \qquad \textbf{3.39}$$

Escribamos u=v/c*, entonces dv=c*du. Luego

$$< v >= \frac{4}{\sqrt{\pi}} c* \int_0^\infty u^3 \exp\left[-u^2\right]du$$

Esta integral se resuelve por partes. Llamando dw= -½ u.exp(-u^2)du

$$< v >= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} c* \int_0^\infty u^2 dw = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} u^2.w\Big|_0^\infty + \frac{4}{\sqrt{\pi}} c* \int_0^\infty wudu = \frac{4}{\sqrt{\pi}} c* \int_0^\infty u.\exp(-u^2)du = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c*$$

La expresión de la velocidad media es

$$< v >= \frac{2}{\sqrt{\pi}} c* \qquad \textbf{3.40}$$

3.8.8 Velocidad cuadrática media

De manera similar a la explicada previamente,

$$< v^2 >= \int_0 v^2 f(v).dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty v^2.\frac{v^2}{c*^3}\exp\left[-\left(\frac{v}{c*}\right)^2\right]dv \qquad \textbf{3.41}$$

Esta integral se resuelve por partes. Definiendo la variable u=v/c*, entonces dv=c*du, y empleando la nomenclatura dw= -½ u.exp(-u^2)du, la integral de la Ec. 3.41 se escribe $\int_0^\infty u.dw = u.v|_0^\infty - \int_0^\infty w.du$. Luego,

$$< v^2 >= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} c*^2 \int_0^\infty u^3 dw = -\frac{2c*^2}{\sqrt{\pi}} u^3.w\Big|_0^\infty + \frac{6}{\sqrt{\pi}} c*^2 \int_0^\infty wu^2 du = \frac{6}{\sqrt{\pi}} c*^2 \int_0^\infty u^2.\exp(-u^2)du =$$

$$\frac{3}{\sqrt{\pi}} c*^2 \int_0^\infty u^2.\exp(-u^2)du = -\frac{3}{\sqrt{\pi}} c*^2 \int_0^\infty u.dw = \frac{3}{\sqrt{\pi}} c*^2 \int_0^\infty \exp(-u^2)du$$

La última integral es la de Poisson, cuyo valor ya conocemos. Reemplazando

$$< v^2 >= \frac{3}{2} c*^2 \qquad \textbf{3.42}$$

Como el valor de <v^2> lo conocemos del análisis previo al discutir el origen de la presión de un gas,

$$\frac{3}{2}c^{*2} = \frac{3}{2}\frac{kT}{m} \quad \Rightarrow \quad c^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad \textbf{3.43}$$

Obsérvese que en término de c*, podemos escribir

$$\langle v \rangle = 1{,}128.c^* \qquad \langle v^2 \rangle^{1/2} = 1{,}225.c^*$$

Es posible construir un diagrama de velocidades generalizado, escribiendo x=v/c*. Este diagrama puede ser empleado para evaluar f(v) empleando unidades adimensionales de velocidades. Un diagrama de esta naturaleza se muestra en la Fig. 3.9. Sobre este gráfico se indican las posiciones relativas de las distintas velocidades medias calculadas previamente.

Obsérvese que en unidades adimensionales, $\langle v \rangle / c^* = 1{,}128$, lo que indica que este número es independiente de la sustancia gaseosa considerada o de la temperatura de trabajo. Lo mismo ocurre con $\sqrt{\langle v^2 \rangle}/c^* = 1{,}225$. La función de distribución en unidades adimensionales de velocidad se expresa de la siguiente manera y se representa en la Fig. 3.9.

$$f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\frac{v^2}{c^{*3}}\exp\left[-\left(\frac{v}{c^*}\right)^2\right]dv \quad \Rightarrow f(x).dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}}x^2.e^{-x^2}dx \quad con \quad f(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}x^2.e^{-x^2}$$

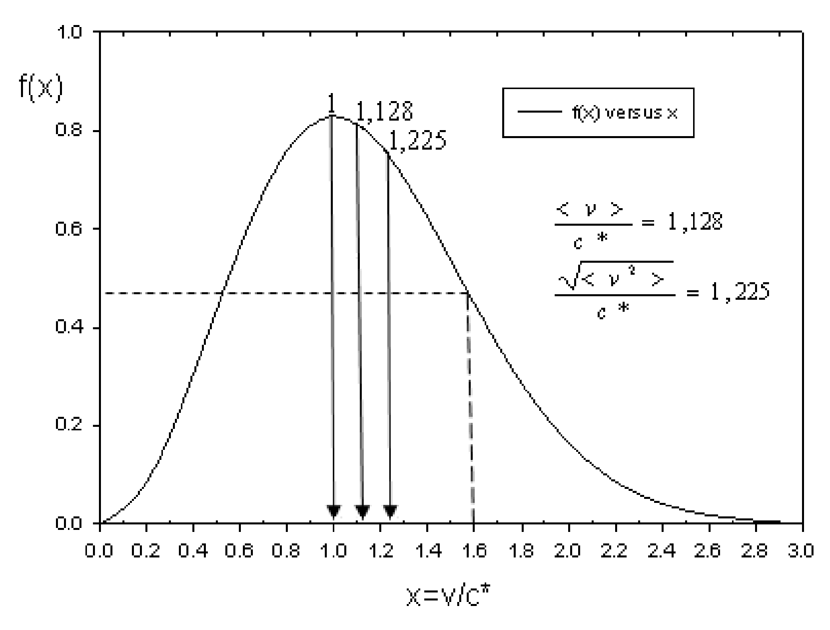


Fig. 3.9: *Función de distribución de velocidades moleculares en unidades adimensionales de velocidad. Se indican las velocidades medias y cuadrática media en unidades de c*.*

El diagrama que se muestra en la Fig. 3.9 es universal, y si nos interesa conocer cuál es el valor de la función densidad de probabilidad, se ubica el valor de x y se lee la ordenada correspondiente. Por ejemplo, para x=1,6 el valor que se lee sobre el eje de ordenadas es 0,46. Distintos gases, a la misma temperatura o diferentes temperaturas, tendrán el mismo valor de f(v) ≈ 0,46 para velocidades v=1,6·c*.

3.8.9 Comportamiento de las funciones de distribución de velocidades moleculares

Resumiendo, hemos hallado una expresión para la función de distribución asociada con las componentes del vector velocidad, que permite calcular la fracción del número total de moléculas que tienen velocidades

$$\frac{dN(v_x)}{N.dv_x} = f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}c^*}\exp^{[-(\frac{v_x}{c^*})^2]} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{m}{2kT}}\exp\left(-\frac{m.v_x^2}{2kT}\right) \qquad \textbf{3.44}$$

Expresiones equivalentes se encuentran para $f(v_y)$ y $f(v_z)$.

La probabilidad de hallar moléculas con velocidades comprendidas entre v_x y v_x + dv_x ; v_y y v_y + dv_y y v_z y v_z + dv_z cumple con la condición de eventos independientes

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y).f(v_z)$$

Multiplicando las expresiones de las funciones de distribución asociadas a cada componente, se obtiene

$$\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N.dv_x dv_y dv_z} = f(v_x,v_y,v_z) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}c^*}\right)^3 \exp^{-\left(\frac{v_x^2+v_y^2+v_z^2}{c^{*2}}\right)} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{m.v^2}{2kT}\right)$$

Obsérvese que $f(v_x,v_y,v_z)$ es independiente de las componentes y sólo depende de la velocidad molecular.

La fracción de moléculas $dN(v_x,v_y,v_z)/N$ con velocidades comprendidas entre v_x y v_x + dv_x ; v_y y v_y + dv_y y v_z y v_z + dv_z es

$$\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N} = f(v_x,v_y,v_z).dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{m.v^2}{2kT}\right).dv_x dv_y dv_z$$

En coordenadas esféricas, $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = 4\pi\ v^2\ dv \cdot \text{sen}\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$, donde $4\pi\ v^2$ es el Jacobiano de la transformación de coordenadas de cartesianas a esféricas como se discutiera previamente. Luego, la función de distribución que se desea hallar f(v) = [dN(v)/N]/dv, expresa la fracción de moléculas con velocidades entre v y v+dv por unidad de intervalo (dv),

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v).dv = \frac{4\pi.v^2}{\sqrt[3]{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m.v^2}{2kT}\right).dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\frac{v^2}{c*^3}\exp\left[-\left(\frac{v}{c*}\right)^2\right] \qquad \mathbf{3.45}$$

Esta es la ley de distribución de velocidades de Maxwell.

El comportamiento de las funciones de distribución f(v) para el gas O_2 se muestra a distintas temperaturas (Fig. 3.10a) y la correspondiente a distintos gases a la misma temperatura (Fig 3.10b).

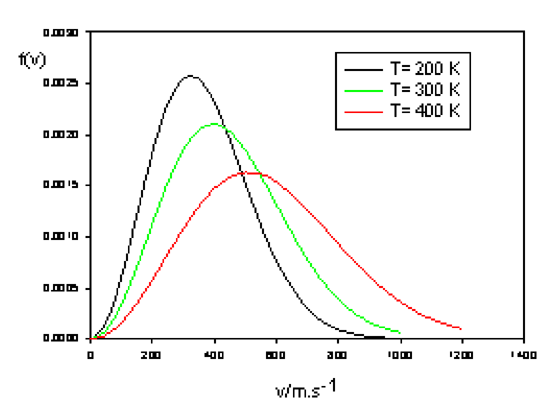


Fig. 3.10a: *Representación de la f(v) para O_2(g) a distintas temperaturas. Observar que al aumentar la temperatura, la velocidad más probable se incrementa, y la función densidad de probabilidad f(v) se ensancha. El área bajo la curva vale siempre 1, ya que la función está normalizada.*

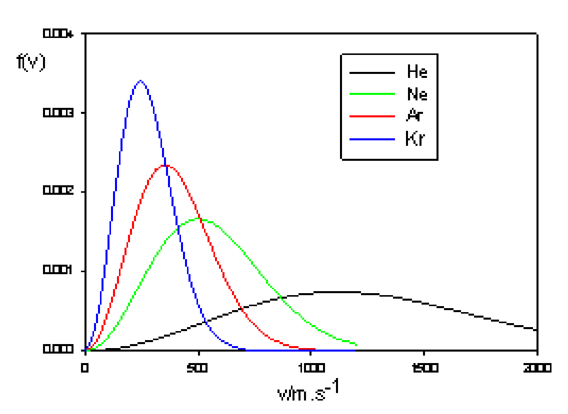


Fig. 3.10b: *Representación de la f(v) para distintos gases nobles. Observar que al disminuir la masa de la molécula, la velocidad más probable se incrementa, y la función densidad de probabilidad f(v) se ensancha. El área bajo la curva vale siempre 1, ya que la función está normalizada.*

3.8.10 Cálculo de la fracción de moléculas con velocidades comprendidas entre distintos intervalos. Función error erf(x)

A partir del conocimiento de las funciones de distribución $f(v_x)$ y f(v) estamos en condiciones de calcular las fracciones de moléculas con velocidades

comprendidas entre determinados intervalos de interés.

Así, si interesa calcular la fracción de moléculas ΔN/N con componentes de velocidad comprendida entre v_{x1} y v_{x2}, se debe resolver la integral

$$\int_{v_{x1}}^{v_{x2}} \frac{dN(v_x)}{N.} = \frac{\Delta N(v_{x1} < v_x < v_{x2})}{N} = \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} f(v_x)dv_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}c*}\int_{v_{x1}}^{v_{x2}} \exp[-(\frac{v_x}{c*})^2]dv_x$$

Caso 1: intervalos pequeños

Estos casos se presentan para tener una idea aproximada del orden de magnitud asociada con estas probabilidades o fracciones del número total de moléculas con velocidades en intervalos pequeños.

Consideremos el intervalo $\Delta v_x = v_{x2} - v_{x1}$. Cuando $\Delta v_x/c^* < 1$, la integral previa se puede aproximar como

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}.c*}\int_{v_{x1}}^{v_{x2}} \exp[-(\frac{v_x}{c*})^2]\, dv_x \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp[-(\frac{v_x}{c*})^2]\, \frac{\Delta v_x}{c*}$$

El valor de v_x en esta exponencial puede tomarse como valor medio en dicho intervalo, $v_x = v_{x1} + \Delta v_x/2$.

Caso 2: Tratamiento exacto. Función error

Consideremos nuevamente la integral $\frac{1}{\sqrt{\pi}.c*}\int_{v_{x1}}^{v_{x2}} \exp[-(\frac{v_x}{c*})^2]\, dv_x$. Esta integral se puede reescribir de la siguiente manera

$$\frac{\Delta N(0 < v_x < v_{x2})}{N} - \frac{\Delta N(0 < v_x < v_{x1})}{N} = \int_0^{v_{x2}} f(v_x)dv_x - \int_0^{v_{x1}} f(v_x)dv_x$$

Cada una de estas integrales tiene la forma que se identifica con la "función error" erf(x), que se emplea en cálculos estadísticos que obedecen a la distribución normal y cuyos valores están en tablas matemáticas e incluidas en distintos modelos de calculadoras modernas.

$$\frac{1}{\sqrt{\pi c^*}}\int_{-v_x}^{v_x}\exp[-(\frac{v_x}{c^*})^2]dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{v_x}\exp[-x^2]dx = erf(x) \qquad \textbf{3.46}$$

En la siguiente Tabla 3.1 se presentan valores de esta función en un amplio intervalo de valores de x.

Tabla 3.1: *Función error*

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
erf(x)	0	0,1125	0,227	0,3286	0,4284	0,5205
x	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,2
erf(x)	0,6039	0,6778	0,7421	0,7969	0,8427	0,9103
x	1,4	1,6	1,8	2,0	--	--
erf(x)	0,9523	0,9763	0,9890	0,9953	--	--

La función error es monótona creciente, tal como se muestra en la Fig. 3.11.

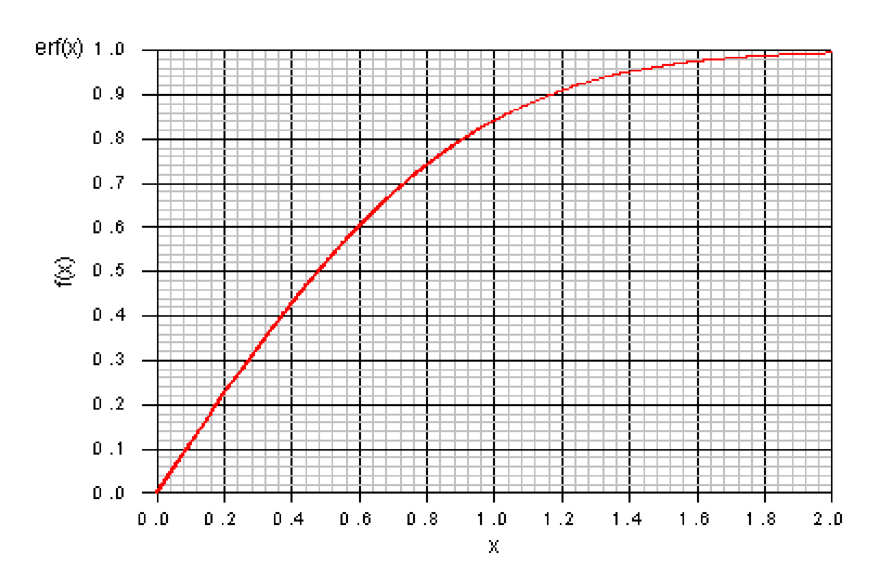


Fig. 3.11: *Función error.*

La función error presenta un punto de inflexión que no puede observarse en este diagrama. Para una abscisa determinada, por ejemplo x_0=1, la ordenada representa el valor de la integral,

$$erf(1)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^1 \exp[-x^2]dx \approx 0{,}84$$

El valor exacto se lee en la Tabla 3.1.

Geométricamente representa el área bajo la curva de Gauss en el intervalo -1<x<1.

La erf(x_0) representa la probabilidad de que la variable aleatoria tome valores en el intervalo comprendido entre (-x_0, x_0).

3.8.11 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1

Calcular el número de moléculas en 1 mol de gas cuyas componentes v_x se hallan comprendidas entre c* y 1,01·c*.

El intervalo 0,01·c* cumple la condición para emplear la aproximación previamente indicada.

$$\frac{\Delta N(v_x)}{N}=\int_{c^*}^{1,01c^*} f(v_x)dv_x \approx f(v_x).\Delta v_x=\frac{1}{\sqrt{\pi}c^*}\exp[-(\frac{v_x}{c^*})^2].0{,}01\cdot c^*=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-1,01}\cdot 0{,}01=2{,}12x10^{-3}$$

Luego, el número de moléculas que cumple con esta condición en este intervalo de velocidades es

$$\Delta N(v_x) \cong 6{,}023\ x10^{23}\ 2{,}12x10^{-3} = 1{,}3\ x10^{21} \text{ moléculas}$$

Ejemplo 2:

Calcular el número de moléculas en 1 mol de gas cuyas componentes v_x, v_y y v_z se hallan ***simultáneamente*** comprendidas cada una entre c* y 1,01 c*

La fracción de moléculas componentes del vector velocidad entre (v_x y v_x+dv_x), (v_y y v_y+dv_y) y (v_z y v_z+dv_z) simultáneamente, debe cumplir con el postulado de la independencia:

$$\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N}=f(v_x,v_y,v_z)dv_x dv_y dv_z \Rightarrow \frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N}=[f(v_x)dv_x].[f(v_y)dv_y].[f(v_z)dv_z]$$

Como el intervalo para cada componente es 0,01c*, es posible escribir la ecuación previa en forma aproximada (tomando como $v_x = v_y = v_z \cong c^*$)

$$\frac{\Delta N(v_x, v_y, v_z)}{N} \approx [f(v_x)\Delta v_x][f(v_y)\Delta v_y][f(v_z)\Delta v_z]$$

$$\frac{\Delta N(v_x, v_y, v_z)}{N} \approx \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-1}.0{,}01\right]^3 = 9{,}3x10^{-9} \quad \Rightarrow \quad \Delta N(v_x, v_y, v_z) = N_0.9{,}3x10^{-9} = 5{,}58x10^{15} \; moléculas$$

Obsérvese que al incrementar la restricción la probabilidad disminuye.

Ejemplo 3:

Calcular el número de moléculas en 1 mol de gas cuyas velocidades moleculares v se hallan comprendidas entre c* y 1,01·c*

La fracción de moléculas componentes del vector velocidad entre v y v+Δv está dada por:

$$\frac{\Delta N(v_1 < v < v_2)}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}(c^*)^3} \int_{v_1}^{v_1+\Delta v} v^2 \exp[-(\frac{v}{c^*})^2].dv$$

Si Δv/c*<1, la integral se puede aproximar como

$$\frac{\Delta N(v_1 < v < v_2)}{N} \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}(c^*)^3} v^2 \exp[-(\frac{v}{c^*})^2].\Delta v$$

Si $v = v_1+\Delta v/2$, entonces $\frac{\Delta N(v = v_1 + \Delta v_1 / 2)}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}(c^*)^3} v^2 \exp[-(\frac{v}{c^*})^2].\Delta v$

Aplicando esta aproximación

$$\frac{\Delta N(v = 1{,}005c^*)}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} 1{,}005^2 \times \exp[-(1{,}005)^2] \times 0{,}005 \approx 8.5 \times 10^{-3}$$

$$Luego\; \Delta N(v = 1{,}005c^*) \approx 2 \times 10^{22} \; moléculas$$

Ejemplo 4:

Calcular la fracción de moléculas que poseen componentes de velocidad v_x entre –c* y c*.

En este caso, $x_0=v_x/c^* = 1$. De la lectura de la Tabla 3.1, erf(1)= 0.8427. Consecuentemente

$$\int_{-c^*}^{c^*} \frac{dN(v_x)}{N.} = \frac{\Delta N(-c^* < v_x < c^*)}{N} = \int_{-c^*}^{c^*} f(v_x)dv_x = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^1 \exp[-x^2]dx = erf(1) = 0{,}8427$$

Ejemplo 5:

Calcular la fracción de moléculas que poseen componentes de velocidad v_x entre 0 y ∞.

Como en un sistema en equilibrio no existen direcciones preferenciales, entonces la fracción de moléculas que poseen velocidades en este intervalo debe cumplir con la siguiente relación

$$\int_0^{\infty} \frac{dN(v_x)}{N} = \frac{\Delta N(0 < v_x < \infty)}{N} = \frac{1}{2}\int_{\infty}^{\infty} f(v_x)\,dv_x = 0{,}5000$$

Ejemplo 6:

Calcular la fracción de moléculas que poseen componentes de velocidad v_x entre 0 y c*.

$$\int_0^{c^*} \frac{dN(v_x)}{N.} = \frac{\Delta N(0 < v_x < c^*)}{N} = \int_0^{c^*} f(v_x)dv_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^1 \exp[-x^2]dx = \frac{1}{2}erf(1) = 0{,}4214$$

Ejemplo 7:

Calcular la fracción de moléculas que poseen componentes de velocidad $v_x > c^*$.

$$\int_{c^*}^{\infty} \frac{dN(v_x)}{N.} = \frac{\Delta N(c^* < v_x < \infty)}{N} = \int_0^{\infty} f(v_x)dv - \int_0^{c^*} f(v_x)dv_x = 0{,}5 - 0{,}4214 = 0{,}0786$$

Ejemplo 8:

Calcular la fracción de moléculas que poseen componentes de velocidad $v_x < -c^*$.

Por el carácter simétrico de la función de distribución, se debe cumplir

$$\int_{-\infty}^{-c^*} \frac{dN(v_x)}{N.} = \int_{c^*}^{\infty} \frac{dN(v_x)}{N.} = 0{,}0786$$

En todos los ejemplos previos, al quedar los límites de las integrales en múltiplos de c*, las probabilidades calculadas, son independiente de la naturaleza de las moléculas y de la temperatura.

La situación es diferente si se fija una velocidad v_x cuyo valor *no es múltiplo constante* de c* y se desea calcular la probabilidad de hallar moléculas con componentes entre intervalos de interés a definir. Por ejemplo, si v_x=800 m.s^{-1}, la fracción de moléculas con velocidades entre 0<v_x<800 m.s^{-1} no será la misma si se modifica la naturaleza del gas o para el mismo gas, se modifica la temperatura.

Ejemplo 9:

Calcular la fracción de moléculas que poseen componentes de velocidad v_x entre 0 y 800 m.s^{-1}para el gas oxígeno a 200, 300 y 400 K.

Para resolver este problema, debemos calcular las velocidades más probables a cada temperatura, el valor de x=800/c* en cada caso y luego entrar en la Tabla 3.1 de la función error o del gráfico en la Fig. 3.11 y calcular el valor de erf(800/c*) que le corresponde a las temperaturas dadas.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.2 para este sistema

Tabla 3.2: *Fracción de moléculas con v_x > 800 m.s^{-1} a distintas temperaturas*

T/K	200	300	600
c*/m.s^{-1}	364	445	629
x=800/c*	2,2	1,8	1,27
½erf(x)	≈0,5	0.4945	0,465
$\frac{\Delta N(0 < v_x < 800 m.s^{-1})}{N}100\%$	≈50	49,5	46,5
$\frac{\Delta N(v_x > 800 ms^{-1})}{N}100\%$	≈0	0,5	3,5

Estos resultados muestran que los cambios de temperatura producen un incremento importante en la fracción de moléculas que superan un valor

determinado de velocidades, en este caso 800 m.s^{-1}.

Para realizar este cálculo debe resolverse la integral definida

$$\int_0^v \frac{dN(v)}{N} = \int_0^v f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^v \frac{v^2}{c*^3}\exp\left[-\left(\frac{v}{c*}\right)^2\right]dv$$

Llamando x = v/c*, se obtiene

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^v \frac{v^2}{c*^3}\exp\left[-\left(\frac{v}{c*}\right)^2\right]dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^x x^2\exp\left[-x^2\right]dx$$

Esta integral, como hemos visto en otra sección, es de la forma ∫u.dw = u.w - ∫w.du y debe resolverse por partes.

Llamando a dw = -½ x.exp(-x^2)dx, e identificando a u=x, tendremos

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^x x^2\exp\left[-x^2\right]dx = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x x.dw = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}x.\exp(-x^2) + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp(-x^2)dx =$$

$$erf(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}x.\exp(-x^2)$$

Ejemplo 10:

Calcular la fracción de moléculas con velocidades comprendidas entre 0 < v < c , y la fracción de estas con velocidades mayores que 2c*.

Por inspección de la Tabla 3.1,

erf (1)=0.8427 y erf(2) = 0.9928

Por lo tanto:

$$\frac{\Delta N(0 < v < c*)}{N} = erf(1) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\exp(-1^2) = 0{,}4273$$

Mientras que

$$\frac{\Delta N(0 < v < 2c*)}{N} = erf(2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}2.\exp(-2^2) = 0{,}9928 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}2.\exp(-2^2) = 0{,}9514$$

Luego, la fracción de moléculas que superan estos valores son 57,27% y el 4,85% de las moléculas. Estos valores al ser múltiplos de c*, no dependen de la naturaleza del gas ni de la temperatura.

Ejemplo 11:

En numerosos ejemplos de interés en fisicoquímica, biología, física, etc. la fracción de moléculas que participa en algún proceso se caracteriza porque las velocidades de las partículas son varias veces mayor que un cierto valor crítico v_0. Supongamos que estas moléculas son de O_2 y que v_0 = 1000 m/s. Calcular que fracción de moléculas que superan ese valor de velocidad a 200, 300, 400 y 500 K. Discuta cualitativamente como se afectará el proceso por el cambio en la temperatura.

De manera similar a la realizada previamente, conviene construir la Tabla 3.3,

Tabla 3.3: *Fracción de moléculas con velocidades v_0 > 1000 $m.s^{-1}$*

T/K	200	300	400	500
$c^*/m.s^{-1}$	322	395	455	510
$x_0 = 1000/c^*$	3,10	2,53	2,19	1,96
$\frac{\Delta N(0<v<1000 m.s^{-1})}{N} = erf(x_0) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0.e^{-x_0^2}$	0,9997	0,9953	0,9796	0,9425
$\frac{\Delta N(v>1000 m.s^{-1})}{N} = 1 - erf(x_0) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0.e^{-x_0^2}$	0.0003	0.0047	0.0204	0.0575

Como puede apreciarse, si erf(x_0) ≈ 1, como es la situación de los valores previos, es posible aproximar el resultado de la integral de la siguiente manera

$$\frac{\Delta N(x > x_0)}{N} = 1 - \{erf(x_0) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0.e^{-x_0^2}\} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0.e^{-x_0^2} \qquad \textbf{3.47}$$

Como puede apreciarse en la Tabla 3.3, al aumentar la temperatura se produce un cambio importante en la fracción de moléculas en condiciones de superar el valor

crítico de velocidad v_0. Al incrementarse esta fracción, debemos esperar que también aumente la contribución de estas moléculas al un determinado proceso. Supongamos que esta es la población de moléculas que participa en un cierto proceso con energía superior a un cierto valor crítico ε_0.

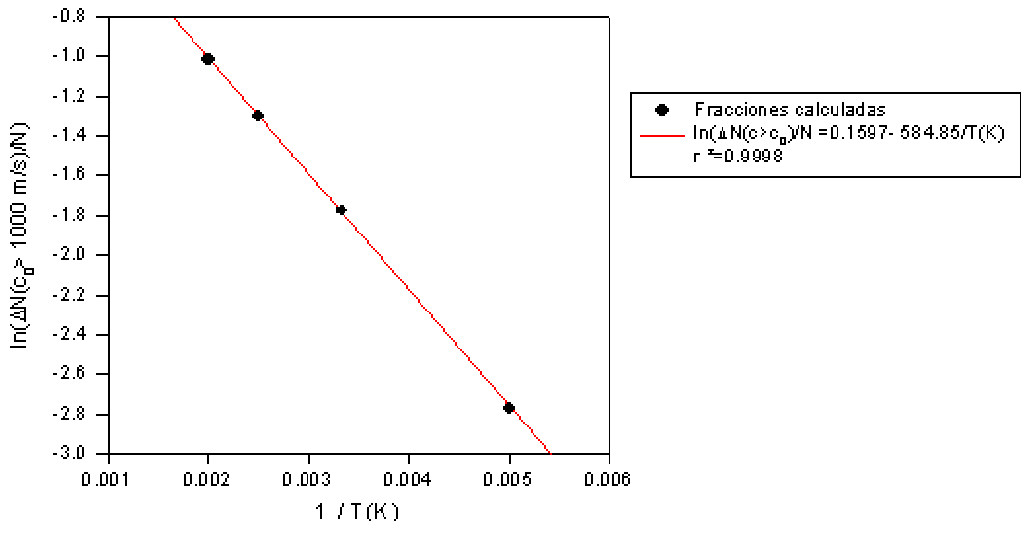


Fig. 3.12: *Dependencia logarítmica de la población de moléculas de O_2 que superan la velocidad de 1000 m.s^{-1} como función de la inversa de la temperatura.*

En la Fig. 3.12 se observa que la dependencia logarítmica de esta fracción de moléculas debe incrementarse con la inversa de la temperatura. La pendiente de esta relación muestra que si existe una propiedad F(T) que depende del número de moléculas que tengan velocidades superiores a v_0, esto es,

$$F(T) \propto \frac{\Delta N(x > x_0)}{N} = 1 - \{erf(x_0) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0.e^{-x_0^2}\} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0.e^{-x_0^2}$$

$$\ln F(T) \propto \ln \frac{\Delta N(x > x_0)}{N} = \ln \frac{2}{\sqrt{\pi}} + \ln x_0 - x_0^2$$

Reemplazando por la relación v/c* y c* por su valor

$$\ln F(T) \propto \ln \frac{\Delta N(v > v_0)}{N} = \ln \frac{2}{\sqrt{\pi}} + \ln \frac{v_0}{\sqrt{\frac{2kT}{m}}} - \frac{\frac{1}{2} m v_0^2}{kT}$$

Si se identifica el término ½ m.v_0^2 con la energía crítica ε_0, y se tiene presente que la dependencia del logaritmo de la temperatura no varía significativamente, la expresión previa se puede escribir

$$\ln F(T) \propto \ln\frac{\Delta N(v > v_0)}{N} \approx C - \frac{\varepsilon_0}{kT} \qquad \textbf{3.48}$$

De manera equivalente

$$\frac{\partial[\ln F(T)]}{\partial T} \approx \frac{\varepsilon_0}{kT^2} = \frac{E_0}{RT} \qquad \textbf{3.49}$$

En general, este tipo de proceso puede estar caracterizado por una variable macroscópica F(T) y si a esta propiedad contribuyen aquellas moléculas que superen un cierto valor de energía E_0 por mol, mientras que las otras no son con E < E_0 no son efectivas, debería verificarse que el ln[F(T)] deba ser función de 1/T. Este tipo de comportamiento se observa en fenómenos tales como la dependencia de la presión de vapor con la temperatura, la velocidad de las reacciones químicas, etc.

Una mejor respuesta a este tipo de fenómenos requiere del conocimiento de cómo la energía se distribuye entre las moléculas del sistema. Volveremos a considerar esta situación en este capítulo luego de analizar el principio de equipartición.

3.9 Cálculo del número de colisiones por unidad de área y de tiempo

Como se viera previamente, la Ec. 3.6 permite calcular el número de moléculas con componentes de velocidad entre v_x y v_x+dv_x que en el intervalo de tiempo dt alcanzan el elemento de superficie A,

$$dN(v_x). = \left[\tilde{n}\ f(v_x)dv_x\right]_{I\to D} A.v_x dt$$

Esta ecuación permite evaluar cuántas moléculas colisionan contra la unidad de superficie y la unidad de tiempo. Integrando para los valores de velocidad entre

$0<v_x<\infty$,

$$\tilde{n}\int_0^{\infty} v_x f(v_x) = \frac{\tilde{n}}{\sqrt{\pi}\, c^*}\int_0^{\infty} v_x e^{-\left(\frac{v_x}{c^*}\right)^2} dv_x$$

Llamando $u=v_x/c^*$, esta integral toma la forma

$$\tilde{n}\int_0^{\infty} v_x f(v_x) = \frac{\tilde{n}}{\sqrt{\pi}} c^* \int_0^{\infty} u\, e^{-u^2} du$$

Esta integral vale 1/2, de manera que

$$\tilde{n}\int_0^{\infty} v_x f(v_x) = \frac{\tilde{n}}{2\sqrt{\pi}} c^*$$

Cómo ya conocemos la expresión de c* en términos de la velocidad media

$$\tilde{n}\int_0^{\infty} v_x f(v_x) = \frac{\tilde{n}}{4} < v >$$

Obsérvese que se obtiene el mismo resultado si se consideran las moléculas que se mueven de D→I, ya que debe resolverse la integral (con las componentes negativas del vector velocidad)

$$\tilde{n}\int_{-\infty}^{0} (-v_x) f(v_x) = -\frac{\tilde{n}}{\sqrt{\pi}} c^* \int_{-\infty}^{0} u\, e^{-u^2} du$$

En este caso, la integral vale -1/2.

3.9.1 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1:

Calcular cuántas moléculas de nitrógeno chocan contra 1 cm^2 de superficie cada segundo a 300 K y 1 atm.

Se conoce que ñ ≅ $2{,}5\text{x}10^{19}$ moléculas.cm^{-3}, y que la velocidad media del gas a esta temperatura se calcula empleando la ecuación $< v >= \sqrt{\frac{8kT}{\pi .m}}$

Para N_2, esta velocidad toma el valor de 476 m.s^{-1}. Luego, el número de choques contra esa superficie y en ese intervalo de tiempo es

$$\frac{2{,}5\times 10^{19}\ moléculas.cm^{-3}}{4} \times 4{,}7\times 10^{4} cm.s^{-1} = 2.98\times 10^{23}\ colisiones.cm^{-2}.s^{-1}$$

Obsérvese que en condiciones de p y T ambientes, cada segundo contra una superficie de 1 cm^2, colisionan tantas moléculas como las que prácticamente están presentes en la mitad del número de Avogadro.

Ejemplo 2:

La expresión ¼ ñ.<v> puede aplicarse al equilibrio líquido vapor. Multiplicando esta expresión por 1 m^2 ó 1 cm^2, se puede calcular la velocidad con la que escapan moléculas desde la fase líquida.

En equilibrio, el flujo neto de moléculas es cero, de manera que se obtiene el valor de cuántas moléculas condensan en esas condiciones. Bajo estas consideraciones, evaluar la velocidad de evaporación de moléculas de agua desde la fase líquida a la gaseosa a 25°C. La presión de vapor del agua en estas condiciones es de 23,8 Torr. Compárela con el valor que debería evaluarse a 100°C.

$$\frac{dN}{dt}=\frac{1}{4}\tilde{n}<v>.1cm^2 \Rightarrow <v>=\sqrt{\frac{8\times 8,31\times 298}{\pi\times 0,018}}=5,92\times x10^4$$

$$con\ \tilde{n}=\frac{\frac{23,8}{760}\times 6,023\times 10^{23}}{0,08205\times 298}=5,83\times 10^{16}\,moléculas.cm^{-3}$$

La velocidad de evaporación, que es igual a la de condensación, en estas condiciones vale $8,6x10^{20}$ moléculas.s^{-1}.

3.10 Efusión

Imagine un gas confinado en un recipiente de volumen V a la temperatura T. Considere que las paredes de este recipiente son delgadas y que además en el exterior se ha practicado vacío. El número de moléculas dN que colisionan sobre un elemento de superficie A en el intervalo de tiempo dt, está dado por:

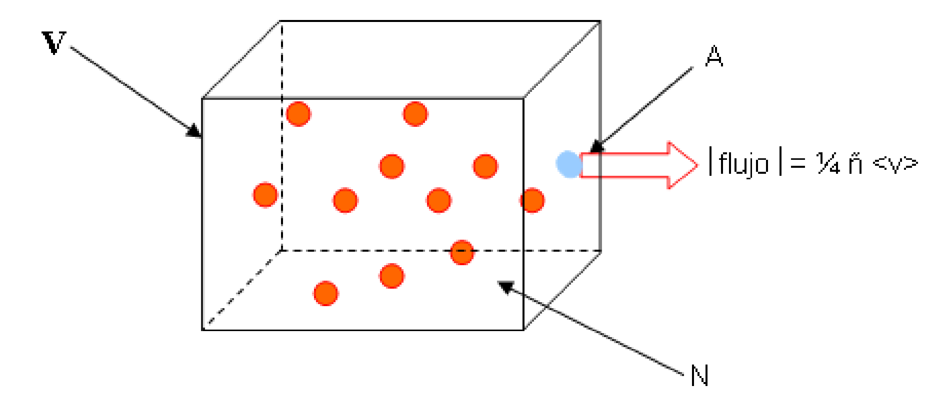
$$dN=\frac{1}{4}\tilde{n}.<v>.A.dt$$

Si en el recipiente, en forma artificial o accidental se produce una abertura de área A, entonces las moléculas contenidas en el comienzan a escapar hacia el exterior,

donde se admitirá que existe vacío.

El fenómeno de ***flujo molecular*** desde el interior del recipiente hacia el exterior sin que se perturbe el equilibrio interno se denomina **efusión**.

El proceso puede interpretarse de la siguiente manera. Las moléculas que debieron haber impactado en el elemento de superficie A ahora encuentran dicha abertura y pasan a través de ella. Al existir vacío en el exterior, estas moléculas no retornan al sistema y en consecuencia el número total de partículas en el recipiente disminuye en forma regular. Al ser las paredes del recipiente delgadas, se evita considerar eventuales colisiones en el "***canal***" y por lo tanto simplificamos el análisis.



Las moléculas que alcancen el orificio de área A escaparán hacia el exterior. Si las dimensiones son tales que las moléculas escapan sin que se perturbe el equilibrio interno, el flujo coincidirá con la cantidad de partículas que colisionan contra la unidad de área de la pared en la unidad de tiempo.

El número de moléculas en el interior del recipiente disminuye, ya que éstas escapan hacia el exterior (-dN) a través de esta abertura de área A en el intervalo de tiempo dt. Este número de moléculas se expresa como

$$-dN = \frac{1}{4}\tilde{n}.<v>.A.dt \qquad \tilde{n} = N/V$$

En condiciones de efusión, la disminución del número de moléculas en el interior del recipiente tiene lugar sin que se altere la distribución de equilibrio. La integración de esta ecuación conduce a la siguiente expresión,

$$-\frac{dN}{N}=\frac{1}{4}\frac{<v>.A}{V}.dt \quad \Longrightarrow \quad N(t)=N(0).e^{[-\frac{<v>.A}{4.V}.t]}$$

Luego, en términos de la presión, $p(t)=p(0).e^{[-\frac{<v>A}{4.V}.t]}$

En estas relaciones N(0) y p(0) representan los valores del número de moléculas y de la presión iniciales, esto es, antes de producirse la abertura en la pared.

3.9.1 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1:

Se tienen dos recipientes de igual volumen, uno conteniendo H_2(g) y otro O_2(g), ambos a la presión inicial de 1 atm a 300 K. El volumen del recipiente es de 1 L. Calcule el tiempo requerido para que el número de moléculas en cada recipiente se reduzca a la mitad de la inicial por el mecanismo de efusión sin que las moléculas que salen puedan retornar a su interior. El área de la abertura en cada recipiente es de 0,01 cm^2.

El ejercicio se resuelve recurriendo a la ecuación $N(t)=N(0).e^{[-\frac{<v>.A}{4.V}.t]}$. El tiempo para el cual N(t)=1/2 N(0), se calcula directamente:

$$\ln 2=\frac{<v>.A}{4.V}.t \Rightarrow t=\frac{4.V.\ln 2}{<v>.A}$$

Reemplazando en esta expresión los valores indicados en el enunciado, y teniendo en cuenta las unidades,

$$t=\frac{4.V.\ln 2}{\sqrt{\frac{8.kT}{\pi.m}}.A}=\frac{4.V.\ln 2}{A\sqrt{\frac{8.kT}{\pi}}}\sqrt{m}=\frac{4.V.\ln 2}{A\sqrt{\frac{8.RT}{\pi}}}\sqrt{M}=C.\sqrt{M}$$

La constante C contiene todos los factores propios del diseño del experimento.

Un resultado simple que surge de este análisis es que si se comparan los tiempos requeridos para el H_2 y para el O_2, se obtiene

$$t_{H2} = C.\sqrt{2} \qquad t_{O2} = C.\sqrt{32} \quad \Rightarrow \quad \frac{t_{O2}}{t_{H2}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

En consecuencia, en el recipiente que contiene H_2 gaseoso el flujo molecular (cuantas moléculas escapan al exterior por unidad de área y de tiempo) es cuatro veces mayor.

Ejemplo 2:

Se tiene un recipiente que contiene una mezcla de $H_2(g)$ y de $O_2(g)$ en la relación estequiométrica para dar agua. La presión inicial de la mezcla es de 1 atm a 300 K. El volumen del recipiente es de 1 L. Calcule la relación de moléculas de H_2 a O_2 que pueden escapar por efusión sin retornar al sistema al momento de generarse una abertura de 0,01 cm^2.

El planteo es similar al previo, con la diferencia que ahora el flujo de moléculas Φ que escapan a través del orificio se expresa como

$$\Phi = -\left(\frac{dN}{A.dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{4}\tilde{n}.<v>$$

Si se comparan los flujos de ambos tipos de moléculas

$$\Phi_{0,H2} = -\left(\frac{dN_{H2}}{A.dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{4}\tilde{n}_{H2}.<v_{H2}> \quad ; \quad \Phi_{0,O2} = -\left(\frac{dN_{O2}}{A.dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{4}\tilde{n}_{O2}.<v_{O2}>$$

Cómo la relación de moles de H_2 a moles de O_2 iniciales es 2 a 1, tal como se indica en el enunciado del ejercicio, y la relación de las velocidades medias es inversa con la raíz cuadrada de la masa molecular, se obtiene

$$\frac{\Phi_{0,H2}}{\Phi_{0,O2}} = \frac{\tilde{n}_{H2}.<v_{H2}>}{\tilde{n}_{O2}.<v_{O2}>} = 2.\sqrt{\frac{32}{2}} = 8$$

En consecuencia, escapan 8 veces más moléculas de H_2 que de O_2 al momento de producirse la abertura, siempre que la relación entre estos gases sea 2. En general será

$$\frac{\Phi_{0,H2}}{\Phi_{0,O2}} = 4.\frac{\tilde{n}_{H2}.}{\tilde{n}_{O2}.}$$

3.10.2 Medida de la presión de vapor por efusión

Una de las aplicaciones del fenómeno de efusión consiste en determinar la presión de vapor de sustancias que son líquidas a temperaturas elevadas. Este es el caso de metales.

En un líquido en equilibrio con su vapor, la velocidad de evaporación es igual a la de condensación.

Imagine un recipiente (horno) donde un líquido se halla en equilibrio con su vapor ejerciendo una presión de vapor p* a la temperatura T. Al tiempo inicial t=0, en una de las paredes del recipiente se abre una abertura A que permite el escape de las moléculas en condiciones de efusión. Las moléculas que escapan hacia el exterior se recogen por depósito en un segundo recipiente a temperatura suficientemente evitando su retorno al interior del horno. Las condiciones de efusión deben garantizar el equilibrio interno en el horno, de forma tal que por cada molécula de vapor que escape, es inmediatamente reemplazada por una de la fase líquida. Este proceso no debe modificar la presión de vapor p*.

Entonces, si se estudia el proceso un tiempo t, el número de moléculas N que se recogen en el exterior del horno debe coincidir con

$$N = \frac{1}{4}\tilde{n}.<v>.A.t\ ,$$

Es importante tener presente que $\tilde{n}=p^*.N_0/RT$ no se modifica en el experimento, pues se mantiene el equilibrio líquido-vapor.

Si el segundo recipiente se pesa antes y después de la experiencia, el incremento de masa w que se registre será proporcional a N, esto es, w=N.m, donde m es la masa molecular ($m=M/N_0$).

Luego,

$$N_0.\frac{w}{M} = \frac{1}{4}\frac{p^*.N_0}{RT}.<v>.A.t \Rightarrow w = \frac{1}{4}\frac{p^*M}{RT}.<v>.A.t \Rightarrow p^* = \frac{4.w.RT}{<v>.M.A.t}$$

Reordenando esta última expresión

$$p^* = \frac{4.w.RT}{\sqrt{\frac{8RT}{\pi.M}}.M.A.t} = \frac{w}{t.A}\sqrt{\frac{2\pi.RT}{M}} \qquad \textbf{3.50}$$

La Ec. 3.50 no tiene en cuenta que la pared tiene un espesor y las moléculas pueden experimentar colisiones en ese espacio y eventualmente retornar al interior o alterar las condiciones de flujo ideal cuando dicho espesor es un plano matemático. Entonces hay un factor de diseño que debe considerarse cuando se aplique este tipo de tratamiento para la medida experimental de la presión de vapor o de sublimación.

3.10.3 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1: Como se indicara previamente, el fenómeno de efusión puede emplearse para medir la presión de vapor de sólidos o de líquidos de alta temperatura de fusión. La presión de vapor del Be sólido se ha determinado por este método. El orificio de efusión fue de 0,318 cm de diámetro y se encontró una pérdida de peso de 9,54 mg en 60,1 minutos de tiempo a 1457 K. El peso atómico de este elemento es 9,013. Calcular la presión de vapor.

Para su evaluación se aplica la Ec. 3.50

$$p^* = \frac{9{,}54\times10^{-6}\,kg}{60.1\times60.s\times\pi\times\left(\frac{0{,}318\times10^{-2}\,m}{2}\right)^2}\sqrt{\frac{2\pi.8{,}31\,J.K^{-1}.mol^{-1}\times1457\,K}{9{,}013\times10^{-3}\,kg.mol^{-1}}} = 0{,}967\ Pa$$

Ejemplo 2:

Se ha medido la velocidad de efusión (dw/dt=w/t) de colesterol a distintas temperaturas (V. Oja et al, *J. Chem. Eng. Data* **2009,** *54,* 730–734). La abertura a través de la cuál estas moléculas escapan del sistema en equilibrio sólido-vapor (sublimación) tiene un diámetro de 0,65 mm. Los valores obtenidos a distintas temperaturas se muestran en la Tabla 3.4 y el peso molecular del compuesto es 386,65.

Tabla 3.4: *Velocidad de efusión de colesterol como función de la temperatura*

T/K	386,6	392,0	397,3	403,1	408,2	413,8
dw/dt ($g.s^{-1}$)	$4{,}302x10^{-8}$	$7{,}724x10^{-8}$	$1{,}420x10^{-7}$	$2{,}548x10^{-7}$	$4{,}439x10^{-7}$	$7{,}564x10^{-7}$

Con esta información es posible evaluar la presión de vapor y la entalpía de sublimación (valor de literatura 142,5 $kJ.mol^{-1}$) recurriendo a la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Como ejemplo, evaluaremos la presión de sublimación a 397,3 K. En estas condiciones de temperatura, la velocidad media de las moléculas en la fase gaseosa es 147,45 $m.s^{-1}$ y el área $A=3{,}32x10^{-3}$ cm^2.

$$p^* = \frac{4.w.RT}{\sqrt{\frac{8RT}{\pi.M}}.M.At} = \frac{w}{t.A}\sqrt{\frac{2\pi.RT}{M}}$$

$$p^*/Pa = \frac{w}{t}\frac{4.RT}{<v>.M.A} =$$

$$1{,}42\times10^{-10}\,kg.s^{-1}.\frac{4\times8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}\times397{,}3\,K}{1{,}4745\times10^{2}\,m.s^{-1}\times0{,}38665\,kg.mol^{-1}\times3{,}32\times10^{-7}\,m^{2}} = 0{,}0395$$

La ecuación así aplicada no tiene en cuenta problemas de diseño experimental que deben ser incluidas en el cálculo. A los efectos del cálculo de la entalpía de sublimación, este factor no debe influir si no se modifican las condiciones de trabajo o se cambia el dispositivo con el que se realizan los experimentos.

En la siguiente tabla se muestran las presiones de vapor calculadas y los valores experimentales existentes en la literatura, así como la relación entre ellos a las temperaturas de trabajo.

T/K	386,6	392,0	397,3	403,1	408,2	413,8
p*/Pa	0.0296	0,0535	0,0990	0,179	0,314	0,538
P_{exp}/Pa	0,0118	0,0213	0,0395	0,0714	0,1251	0,2146
P_{exp}/p*	0,398	0,398	0,3989	0,398	0,398	0,398

A los efectos de contar con un método relativamente sencillo para medidas de

propiedades fisicoquímicas de compuestos que presenten temperaturas de fusión o de ebullición mayor a las de las condiciones estándares en los laboratorios, el método de efusión se constituye en una alternativa viable para este fin.

La ecuación empleada requiere que las moléculas no choquen dentro de la abertura. En la literatura se han propuesto distintas correcciones para considerar factores geométricos asociados con el diseño del experimento y de la celda o recipiente de medida. Este factor de corrección que tiene en cuenta estos factores modifica la ecuación en la forma:

$$p^* = C\frac{w}{t.A}\sqrt{\frac{2\pi .RT}{M}} \quad \textbf{3.51}$$

Pieter Clausing introdujo un factor que lleva su nombre y que describe la relación de la transmisión de una abertura real comparada con una ideal, donde se toma C=1 (Ec. 3.50). Detalles de este factor pueden consultarse en J. Drowart et al, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 4, pp. 683-737, 2005 y P. Clausing. *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, 636-646 (1971) que es una traducción del publicado originalmente (P. Clausing, *Ann. Physik* **12**, 961 (1932)).

3.11 Ley de distribución de energía

Si bien la ley de distribución de la energía se derivará a partir de las hipótesis empleadas para el gas ideal, el resultado que se obtenga es suficientemente general como para ampliar y aplicarla a moléculas con grados de libertad internos (rotación y vibración principalmente desde el punto de vista de la mecánica clásica) y en distintas fases. Estas consideraciones se incluyen en el *principio de equipartición de la energía*, que constituyó una de las herramientas más importantes de la física clásica de fines del siglo XIX.

A partir del conocimiento de la función de distribución de velocidades es posible obtener la función de distribución de velocidades de Maxwell.

Recordando que c* es la velocidad más probable [$c^* = (2.k.T/m)^{1/2}$] y que la fracción de moléculas con velocidades entre v y v+dv cumple la relación ya

analizada (Ec. 3.44)

$$f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}c^{*3}} v^2.e^{-\frac{v^2}{c^{*2}}} dv$$

Es posible trabajar los factores en la ley de distribución de la siguiente forma

$$\frac{v^2}{c^{*2}} = \frac{\frac{1}{2}m.v^2}{kT} = \frac{\varepsilon}{kT}$$

En esta expresión, $\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2$. Para construir la función de distribución de energía f(ε)dε a partir de f(v).dv se puede proceder de la siguiente manera:

$$d\varepsilon = \frac{mv.dv}{kT} = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{kT} dv \quad \Rightarrow dv = \frac{kT}{\sqrt{2m\varepsilon}} d\varepsilon$$

Sustituyendo en la expresión para f(v)dv,

$$f(v)dv \Rightarrow f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}.(kT)^{\frac{3}{2}}}.\sqrt{\varepsilon}.e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.d\varepsilon$$

Finalmente

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{(kT)^{\frac{3}{2}}}.e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon$$

La Fig. 31 muestra el comportamiento de esta función de distribución f(ε).

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N.d\varepsilon} = f(\varepsilon) = \frac{2.\varepsilon^{1/2}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp[-\frac{\varepsilon}{kT}] \qquad \textbf{3.52}$$

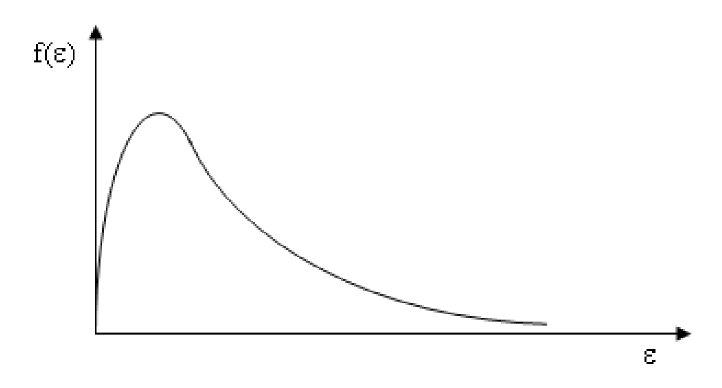


Fig. 3.13: *Comportamiento de f(ε) como función de la energía, según surge de la Ec. 3.52.*

Cuando $\varepsilon < kT$ el crecimiento de la función está controlado por $\sqrt{\varepsilon}$ mientras que si $\varepsilon > kT$, la función decrece pues el factor exponencial se vuelve el término dominante. En consecuencia, la función de distribución debe presentar un máximo. Es sencillo verificar que el máximo ocurre para $\varepsilon_{máx} = ½ kT$.

La dependencia de la función de distribución de la energía se muestra en la Fig. 3.14. De manera similar a la descripta para calcular la fracción de moléculas que superan el valor v_0, es posible hallar la equivalente para conocer qué fracción del conjunto de moléculas superan el valor ε_0 por ser de interés para cálculos fisicoquímicos.

En primer lugar, la fracción de moléculas con energías inferiores a ε_0, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\int_0^{\varepsilon_0} f(\varepsilon)d\varepsilon = erf(x_0) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0^2 . e^{-x_0^2} \Rightarrow x_0 = \frac{\varepsilon_0}{kT}$$

La fracción de moléculas que superan este valor de energía se esquematiza cualitativamente en la Fig. 3.14,

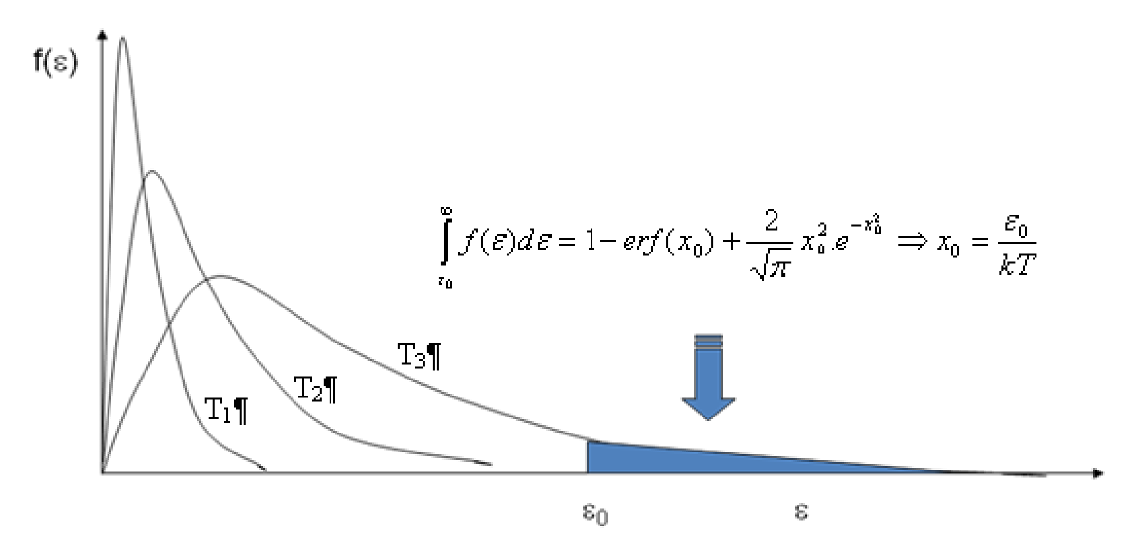


Fig. 3.14: *Comportamiento de f(ε) a distintas temperaturas $T_1<T_2<T_3$. A medida que se incrementa la temperatura, aumenta la fracción de moléculas que superan el valor crítico. Este valor está señalado por el área bajo la curva.*

Con el conocimiento de f(ε) puede evaluarse la energía media < ε > resolviendo la integral

$$< \varepsilon >= \int_0^\infty \varepsilon \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \int_0^\infty \varepsilon . f(\varepsilon) = \int_0^\infty \frac{2.\varepsilon^{3/2}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp[-\frac{\varepsilon}{kT}] = \frac{3}{2} kT \qquad \textbf{3.53}$$

Esta integral puede resolverse recordando que **$< \varepsilon > = \frac{1}{2} m.<v^2>$**

Como $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ resulta sencillo demostrar que

$$\frac{1}{2} m < v_x^2> = \frac{1}{2} m <v_y^2> = \frac{1}{2} m. < v_z^2> = \frac{1}{2} kT$$

Esta igualdad muestra que cada uno de los términos cuadráticos en componentes de velocidades contribuye al valor medio de la energía en ½kT .

Luego $<\varepsilon> = \frac{1}{2} m < v_x^2> + \frac{1}{2} m <v_y^2> + \frac{1}{2} m. <v_z^2> = 3. (\frac{1}{2} kT)$

Este resultado sienta las bases para enunciar el principio de equipartición de la energía de manera más amplia.

En un sistema en estado de equilibrio, donde no existen movimientos preferenciales, las posiciones de las partículas en movimiento pueden ser definidas geométricamente y estas coordenadas son independientes. *A estas coordenadas se les denomina grados de libertad del sistema molecular*. En el caso de la energía cinética de traslación, al no existir grados de libertad que las moléculas prefieran sobre otro, entonces a cada uno de ellos debe asociárseles ½ kT.

3.12 Principio de equipartición de la energía

Las moléculas son estructuras complejas en comparación con las hipótesis implícitas en el modelo de gas ideal (formado por partículas carentes de estructura interna). En consecuencia, en una molécula *polinuclear* es posible considerar movimientos interno tales como la rotación de la molécula y las oscilaciones o

vibraciones de átomos en la molécula. Estos movimientos moleculares deben observarse desde su centro de masas, ya que de esta manera se simplifica la expresión de las energías respectivas y *pueden* contribuir, además de la energía asociada a la traslación, a la energía interna del sistema.

A las coordenadas asociadas a estos movimientos en los cuales una molécula puede almacenar energía se las denominará en general "grados de libertad".

Existe otro tipo de movimiento que contribuye a la energía de la molécula. Este es el caso de los electrones en átomos y/o moléculas. Sin embargo, su contribución a la energía interna del sistema es sólo importante cuando las energías de las partículas son muy elevadas –situación que podría observarse a temperaturas muy elevadas-. *En este análisis, la energía de los electrones se considerará constante e independiente de la temperatura.*

El principio de equipartición justamente permite evaluar las contribuciones que en promedio deben realizar los distintos tipos de movimientos (traslación, rotación y vibración desde un punto de vista clásico) a la energía interna macroscópica U.

En general, visto desde el centro de masas, la energía de rotación de una partícula está dada por

$$\varepsilon_r = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z} \qquad \textbf{3.54}$$

En esta ecuación, L_x, L_y y L_z son las componentes del vector momento angular **L**, ($L^2= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$) mientras que I_x, I_y e I_z son los valores de los momentos de inercias principales respecto de un sistema de ejes coordenados centrado en el centro de masas (De acuerdo con el teorema de Steiner, la descripción del movimiento de rotación es más sencillo cuando sobre el centro de masas se ubica el origen de un sistema de coordenadas o sistema de coordenadas interno).

De esta forma, la expresión para la energía rotacional es suma de términos cuadráticos sencillos.

La vibración de los átomos en la molécula puede asimilarse a un movimiento oscilatorio similar al que experimentaría una partícula de masa equivalente *m* que vibra en torno a su posición de equilibrio (el centro de masas). La energía de oscilación posee dos contribuciones que no pueden desacoplarse, una energía cinética y una energía potencial, interconvertibles una en la otra.
Admitamos que x es desplazamiento de la partícula de masa equivalente *m* de su posición de equilibrio o de su centro de masas. La energía cinética asociada con la vibración está dada por

$$½\, m.(dx/dt)^2$$

mientras que la energía potencial puede describirse con la denominada ley de Hooke para el movimiento oscilatorio

$$½\, k_H.x^2$$

donde k_H es la constante de recuperación elástica de Hooke. La energía total $_v$ de este "resorte" es expresable como

$$\varepsilon_v = ½\, m.(dx/dt)^2 + ½\, k_H.x^2 \qquad \textbf{3.55}$$

Estas energías se interconvierten entre sí en forma constante durante la oscilación. Si la energía ε_v ***tiene un valor determinado***, las contribuciones de la energía cinética de vibración y la energía potencial tienen valores límites que no pueden superar el valor ε_v, sea en forma individual o en su suma.

$$0 < ½\, m.(dx/dt)^2 < \varepsilon_v \qquad y \qquad 0 < ½\, k_H.x^2 < \varepsilon_v$$

Cuando x=0 (el sistema pasa por la posición de equilibrio), la energía potencial es mínima y la energía cinética máxima, $½\, m.(dx/dt)^2_{máx} = \varepsilon_v$. La máxima elongación que experimenta el resorte está dada por $½\, k_H.x^2_{máx} = \varepsilon_v$. Cuando la elongación es máxima, la fuerza de recuperación del resorte también lo es y la partícula se ve forzada a retornar a su posición de equilibrio. Sin embargo, cuando alcanza esta posición, la velocidad del oscilador es máxima y por inercia continúa su desplazamiento hasta que toda la energía cinética se ha convertido totalmente en energía potencial, para reiniciar el ciclo de movimientos oscilatorios.

La interacción con otras partículas –normalmente por colisiones entre ellas- puede determinar que la energía de vibración se modifique y con ello los valores máximos posibles de ambas contribuciones. Esta posibilidad implica que entre las partículas puede existir transferencia de energía sin violar el principio de conservación de la energía.

La oscilación se dirá *armónica* cuando la energía de vibración puede expresarse como

$$\varepsilon_v = \tfrac{1}{2}\, m.(dx/dt)^2 + \tfrac{1}{2}\, k_H.x^2$$

La energía de vibración, sobre cada una de las coordenadas que se emplearán para describir este tipo de movimiento, queda expresada como suma de dos términos cuadráticos para cada uno de los movimientos de oscilación presentes en la molécula.

El principio de equipartición –como puede demostrarse con herramientas más sólidas que las desarrolladas hasta ahora- puede inferirse de las consideraciones realizadas para el movimiento de traslación. Este principio establece que **cada término cuadrático en posición o velocidad (o momento) que aparece en la expresión de la energía contribuye a la energía media de la partícula en ½ kT.**

Sin embargo, su aplicación en una molécula polinuclear requiere de un análisis adicional. Dependiendo de la geometría de la molécula, los momentos de inercia principales pueden ser satisfacer las siguientes condiciones:

Caso 1: dos momentos de inercia principales son distintos de cero y el tercero nulo. Este es el caso de las moléculas polinucleares lineales, donde los núcleos se ubican sobre una línea (eje internuclear). Ejemplos de este tipo de moléculas son todas las diatómicas (homo o heteronucleares), triatómicas como el CO_2, etc.

Caso 2: los tres momentos de inercia principales son distintos de cero. Este es el

caso de moléculas no lineales. A este grupo pertenecen moléculas tales como H_2O, SO_2, CH_4, NH_3, etc.

3.12.1 Cálculo del número de grados de libertad

Una molécula "monoatómica" está constituida por solamente un solo tipo de átomo, como es el caso de los gases nobles, los átomos de metales alcalinos en fase gaseosa (Na(g), Ca(g), etc.).

El número de coordenadas requeridas para ubicar a estas partículas en el espacio es simplemente 3. Como el centro de masas coincide con la posición del átomo, estas tres coordenadas se requieren para describir el movimiento del centro de masas. Como la única energía que debemos considerar es la traslación, entonces la energía promedio será (3/2) kT.

En el caso de una molécula diatómica, se deben especificar 6 coordenadas x_1,y_1,z_1, x_2, y_2, z_2 las que son necesarias para describir los tres movimientos: traslación, rotación y vibración.

Es posible aplicar un procedimiento sencillo que permite separar los movimientos en dos sistemas de coordenadas (fig. 3.15).

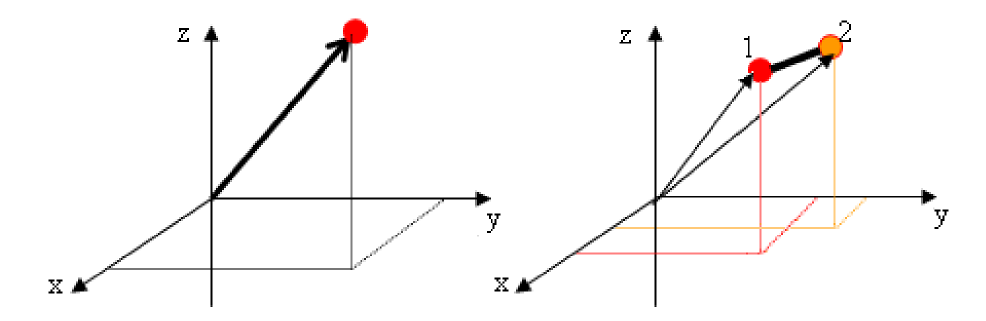


Fig. 3.15: *Representación esquemática de las coordenadas de las partículas en una molécula mono y diatómica vistas desde el sistema de coordenadas de laboratorio.*

El primero de estos sistemas de coordenadas permitirá describir el movimiento del centro de masas del sistema (esta descripción es independiente de que se considere una molécula monoatómica o polinuclear) y éste permite describir el movimiento de la molécula como una única partícula masa igual a la suma de las

masas de todos los núcleos que la constituyen. En el caso de una molécula diatómica, esta masa es m = m_1 + m_2. Las coordenadas que deben definirse son las del centro de masas.

El segundo sistema de coordenadas se construye sobre la posición del centro de masas y permite describir los movimientos internos (rotación y vibración). Para una molécula con dos tipos de partículas (diatómica), la masa que debe considerarse es llamada masa reducida μ. La masa reducida se define como:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

El momento de inercia I = $\mu.\mathbf{r}^2$, donde **r** es la distancia entre los núcleos que constituyen la molécula.

Frente a esta transformación el número de coordenadas totales se mantiene, pero 3 de ellas x_{CM}, y_{CM}, z_{CM} describen ahora la posición del centro de masas, y las tres restantes deben asignarse a los movimientos internos.

Con **L** designamos al vector momento angular. Respecto del sistema de coordenadas interno, este tiene tres componentes, L_x, L_y y L_z.

Estas tres componentes son al vector momento angular **L** lo que v_x, v_y y v_z son al vector velocidad **v**.

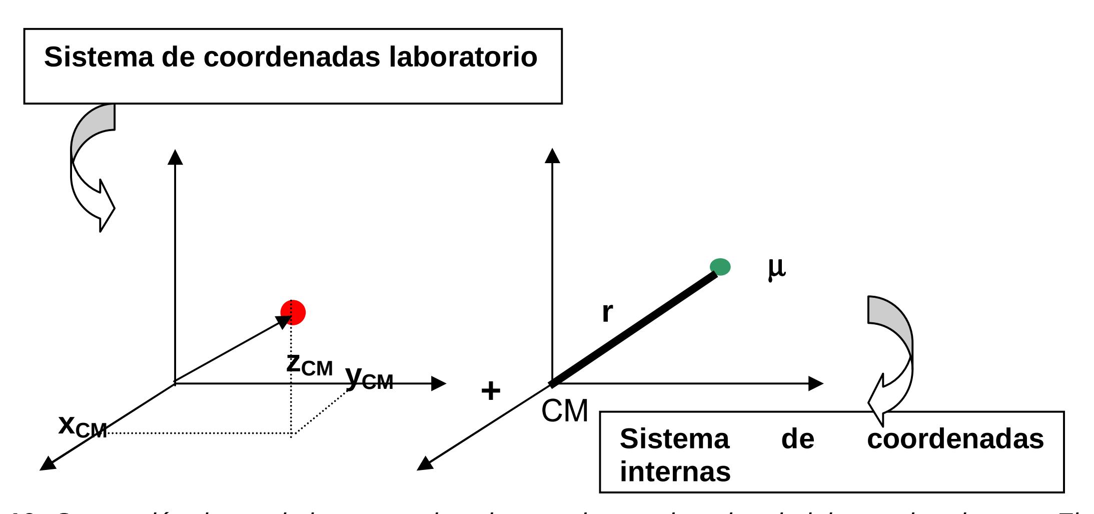


Fig. 3.16: *Separación de movimientos en los sistema de coordenadas de laboratorio e interna. El primero describe el movimiento del centro de masas de una partícula de masa (m_1+m_2) y el segundo los movimientos de rotación y vibración de una partícula de masa igual a la masa reducida μ.*

Al elegir el sistema de coordenadas centrado en el centro de masas, la descripción de la rotación se simplifica pues se describe como una suma de tres contribuciones sencillas.

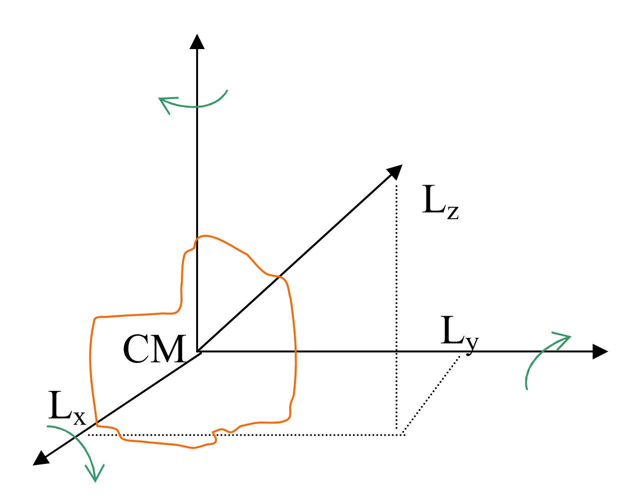


Fig. 3.16: *Representación esquemática del vector momento angular **L** y sus componentes vistas desde el centro de masas del sistema.*

Sin embargo, en el caso de una molécula lineal, la descripción se simplifica si el eje internuclear se hace coincidente con una de las direcciones, digamos z.

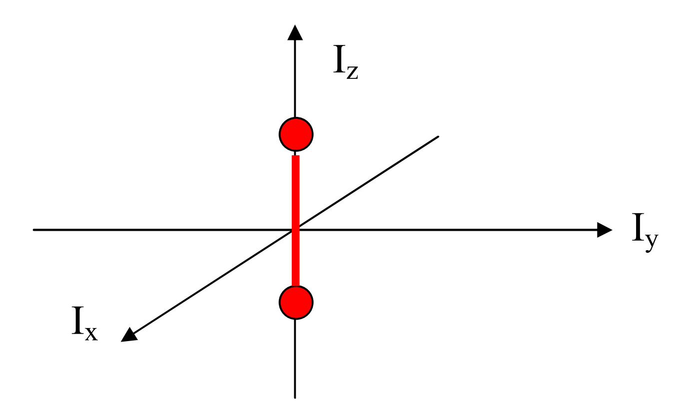


Fig. 3.17: *Distribución de las partículas en una molécula lineal (diatómica en este caso). El eje internuclear se hace coincidir con la dirección z del sistema de coordenadas localizado en el centro de masa del sistema.*

Los términos I_x, I_y e I_z son los momentos de inercia principales.

Si m_1 y m_2 son las masas de estas partículas, entonces las coordenadas serán

Partícula 1: $x_1=y_1=0$, $z_1= r_1$;

Partícula 2: $x_1=y_1=0$, $z_1=-r_2$;

con $r=r_1-r_2$

Los momentos de inercia principales son:

$I_x = m_1.(y_1^2+z_1^2) + m_2(y_2^2+z_2^2) = (m_1 r_1^2+m_2 r_2^2)$

$I_y = m_1.(x_1^2+z_1^2) + m_2(x_2^2+z_2^2) = (m_1 r_1^2+m_2 r_2^2) = I_x$

$I_z = m_1.(x_1^2+y_1^2) + m_2(x_2^2+y_2^2) = 0$

Consecuentemente, el momento angular L se expresa como **L** = L_x.**i**+ L_y. **j**, y la energía de rotación se escribe de la siguiente manera,

$$\varepsilon_r = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} \qquad \textbf{3.56}$$

En esta ecuación sólo deben considerarse dos términos cuadráticos. El resultado es general para cualquier molécula lineal. Por lo tanto, de los 3 grados de libertad internos, 2 son requeridos para la rotación. Luego la contribución de estos términos al valor promedio de energía rotacional debe ser igual a

$$<\varepsilon_r>= \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT \qquad \textbf{3.57}$$

El grado de libertad restante se asignará al movimiento de vibración. Como en éste existen dos términos cuadráticos, en promedio,

$$\varepsilon_V = \left\langle \frac{1}{2}m \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}k_H \cdot x^2 \right\rangle = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT \qquad \textbf{3.58 a}$$

El valor promedio $<\varepsilon_V>$ = kT debe asignarse *por cada grado de libertad vibracional.*

Para una molécula no lineal, los tres momentos de inercia principales son no nulos. Consecuentemente se debe analizar la ecuación $\varepsilon_r = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$, y en consecuencia, la contribución de estos términos al valor promedio de energía

rotacional debe ser igual a

$$\varepsilon_V = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT \qquad \textbf{3.58 b}$$

En general, si una molécula está constituida por N núcleos, se requerirán $3.N$ coordenadas o ***grados de libertad*** para ubicar cada partícula respecto de un sistema de coordenadas de laboratorio. Cada uno de estos grados de libertad corresponde a las diferentes maneras en los cuales la molécula puede almacenar energía.

Del total de los $3{\cdot}N$ ***grados de libertad***, se requerirán solamente 3 para la traslación. Los grados de libertad restantes $3{\cdot}N - 3$ son necesarios para describir los movimientos internos. Dependiendo de la geometría molecular, tenemos dos casos generales:

✓ **moléculas lineales**:

Para describir la rotación serán necesarios 2 grados de libertad y en consecuencia, $3.N - 5$ son todos los grados de libertad necesarios para la vibración.

La energía promedio será

$$<\varepsilon> = 3\ ½\ kT + 2\ ½\ kT + (3.N - 5).kT$$

Si N=2, entonces

$$<\varepsilon> = 7/2\ kT \quad o \quad N_0.<\varepsilon> = 7/2\ RT \text{ por mol}$$

Si N=3 y la molécula es lineal (ejemplo CO_2), entonces

$$<\varepsilon> = 3\ ½\ kT + 2\ ½\ kT + (3.3-5)kT = 13/2\ kT \quad o \quad N_0<\varepsilon> = 13/2\ RT \text{ por mol}$$

✓ **moléculas no lineales**:

Para describir la rotación serán necesarios 3 grados de libertad y en consecuencia, $3.N - 6$ son todos los grados de libertad necesarios para la vibración.

Por lo tanto, la energía promedio será

$$<\varepsilon> = 3\ ½\ kT + 3\ ½\ kT + (3.N - 6).kT$$

Si N=3 y la molécula es no lineal (ejemplo SO_2), entonces

$$<\varepsilon> = 3\ ½\ kT + 3\ ½\ kT + (3.3\text{-}6)kT = 6\ kT$$

La contribución por mol

$$N_0 <\varepsilon> = 6\ RT$$

3.13 Energía interna U y capacidad calorífica

En general, la energía interna U de un sistema debe considerarse el resultado de dos contribuciones importantes:

✓ la energía asociada con los movimientos (energía térmica)

✓ la energía resultante de las interacciones intermoleculares (o energía potencial)

✓

La energía interna no puede medirse en forma absoluta, de manera que existe una contribución U_0 que nos resulta desconocida. Para un sistema de N_0 partículas

$$U = U_0 + N_0.<\varepsilon_{movimientos}> + <E_{potencial}>$$

Con $<\varepsilon_{movimientos}>$ proporcional a la temperatura del sistema. El valor U_0 es un valor característico para tipo de sustancia.

La energía potencial dependerá de las posiciones relativas de las partículas ya que ésta depende de la distancia intermolecular. Los cambios en esta energía serán importantes en el caso de cambios en el volumen del sistema ocupado por las N_0 moléculas.

Si el volumen total del sistema no se modifica, entonces los cambios en U deben estar asociados con variaciones en la temperatura y, a nivel microscópico con cambios en la $<\varepsilon_{movimientos}>$.

La velocidad de cambio de U frente a la temperatura a volumen constante se denomina capacidad calorífica C_V o C_{Vm} ($\overline{C}_V$) en caso de expresarse por mol.

$$\overline{C}_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = N_0\left(\frac{\partial < \varepsilon_{movimientos} >}{\partial T}\right)_V \qquad \textbf{3.59 a}$$

Como

$$\left(\frac{\partial < \varepsilon_{movimientos} >}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial < \varepsilon_t >}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial < \varepsilon_r >}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial < \varepsilon_v >}{\partial T}\right)_V \qquad \textbf{3.59 b}$$

$$\overline{C}_V = \overline{C}_{V,\text{traslacional}} + \overline{C}_{V,\text{rotacional}} + \overline{C}_{V,\text{vibracional}} \qquad \textbf{3.59 c}$$

Por otro lado, este principio predice que la capacidad calorífica debe ser independiente de la temperatura.

3.13.1 Capacidad calorífica de gases

En la Tabla 3.5 se resumen los valores correspondientes a distintos tipos de moléculas y se les compara con los observados a temperatura ambiente para algunas moléculas típicas.

Tabla 3.5: *Capacidades caloríficas de sustancias simples.*

Tipo de molécula	monoatómica	diatómica	Triatómica lineal	Triatómica no lineal
$C_{Vm,teórica}$ / molécula	3/2 R	7/2 R	13/2 R	6 R
He, .. Kr	3/2 R	-------	-------	-------
H_2,O_2, etc.	-------	5/2 R	-------	-------
CO_2	-------	-------	3.5 R	-------
H_2O	-------	-------	-------	4 R

El análisis de esta tabla nos revela que el principio de equipartición no predice correctamente los valores de C_{Vm}, a excepción de las moléculas monoatómicas.

La situación es realmente más compleja que la indicada hasta ahora, y C_{Vm} no sólo depende de la naturaleza de la sustancia, sino que también es función de la temperatura. En la Fig. 3.18 se muestra el comportamiento de C_{Vm} para H_2 como

función de T.

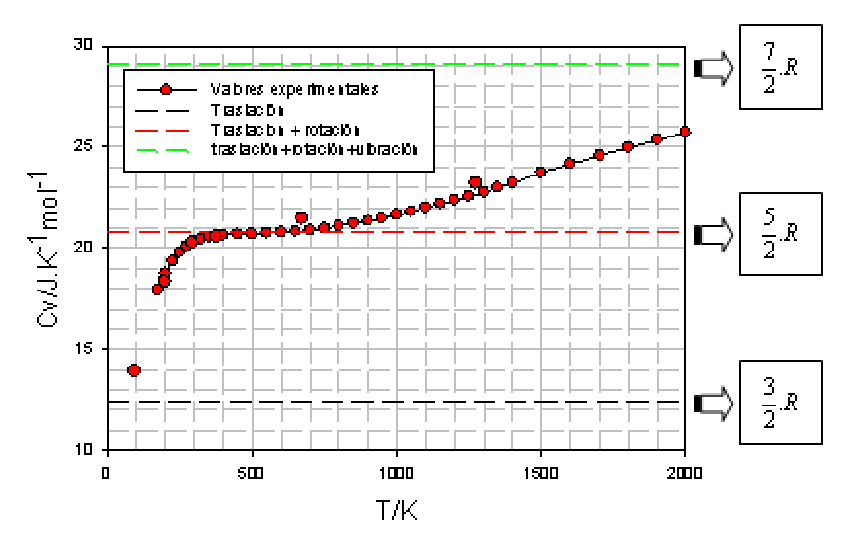


Fig. 3.18: *Comportamiento de la C_{vm} con la temperatura observada en H_2(g).*

La dependencia observada con la temperatura muestra la discrepancia entre la predicción basada en el principio de equipartición y la experiencia.

El comportamiento observado muestra que a bajas temperaturas, $C_{Vm} \cong 3/2$ R. Alrededor de la temperatura ambiente, $C_{Vm} \cong 5/2$ R en un importante intervalo de temperatura y crece lentamente a T>500 K. El valor límite al que tiende es el predicho por el principio de equipartición.

En la tabla siguiente se listan valores de C_{Vm} de moléculas di-, tri- y polinucleares sencillas medidas a 25°C y 1 atm.

Tabla 3.6: *Capacidades caloríficas experimentales de sustancias simples a 298 K.*

molécula	H_2	N_2	O_2	CO_2	NH_3	CH_4
C_{Vm}/ J.mol^{-1}K^{-1}	20,53	21,06	20,81	28,81	27,32	27,33

Como puede apreciarse, para una molécula como CH_4, no lineal, debería esperarse que

$$C_V = C_{Vt} + C_{Vr} + C_{Vv} = 3/2\ R + 3/2\ R + (3x5-6)R = 12.R$$

El valor observado se halla entre 3R < C_V < 3,3 R. Este resultado sugiere

nuevamente que la contribución vibracional no es importante.

No existe una explicación clásica de este comportamiento que se muestra en la Fig. 3.18, pero pareciera indicar que a bajas temperaturas, solamente es significativa la contribución traslacional a $C_{V,m}$ a temperatura ambiente son importantes las contribuciones traslacional y rotacional y que a temperaturas más altas que la ambiente debe sumarse la tercera contribución.

3.13.2 Capacidad calorífica de sólidos y ley de Dulong-Petit

La capacidad calorífica $C_{V,m}$ de los sólidos monoatómicos fue estudiada hace más de 170 años por Pierre L. Dulong (1785-1838) y Alexis T. Petit (1791-1820). En 1819 concluyeron que a temperaturas ambiente $C_{Vm} \approx 3R$. Este resultado se conoce históricamente como la ley de Dulong y Petit.

El principio de equipartición puede dar una respuesta a este resultado. En el retículo cristalino, los átomos experimentan solamente movimiento de oscilación alrededor de sus posiciones de equilibrio. Como no se trasladan ni rotan, todos los tres grados de libertad por partícula deben asignarse a la vibración. Entonces la contribución por átomo a la capacidad calorífica debe ser 3k y por mol de átomos $3.N_0.k = 3R$.

En la siguiente tabla se presentan valores de C_{Vm} para algunas sustancias monoatómicas.

Tabla 3.7: *Capacidades caloríficas de metales a temperatura ambiente (298 K)*

Sustancia	Na	Fe	Cu	Zn
T/K	298	298	298	298
C_{Vm}/ $J.mol^{-1}K^{-1}$	28.44	25.10	24.44	25.40

Nuevamente, el principio de equipartición predice que el valor de C_{Vm} es independiente de la temperatura. Sin embargo, cuando se contrasta con el comportamiento experimental se observa que a bajas temperaturas $C_{Vm} < 3R$, y tiende a cero cuando T disminuye.

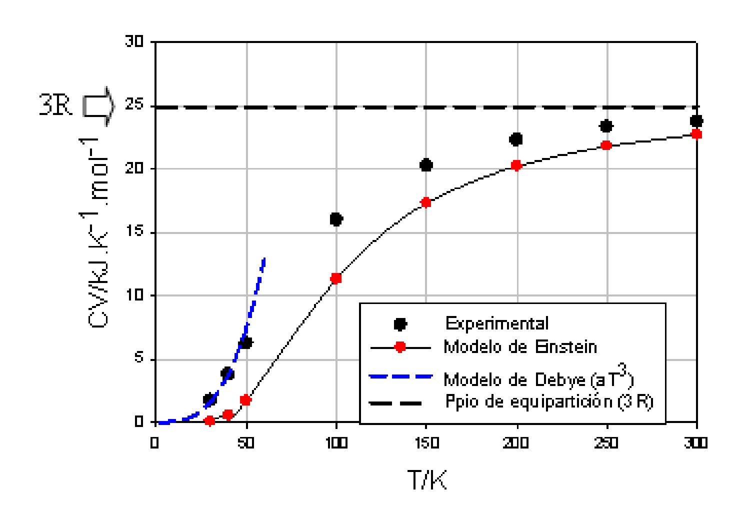


Fig. 3.19: *Comportamiento de la C_{vm} con la temperatura observada sólidos monoatómicos. Los valores experimentales (•) son de Cu(s) metálico y se comparan con las predicciones basadas en los principios de la mecánica cuántica (Modelos de Einstein y de Debye).*

La dependencia observada muestra la discrepancia entre la predicción basada en el principio de equipartición y la experiencia. El valor predicho por el principio de equipartición es igual 3R = 24,9 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, al que tiende incrementarse la temperatura. En el caso del Cu(s), es el valor al que tiende a temperatura ambiente. Experimentalmente a muy bajas temperaturas, la capacidad calorífica tiende a cero. Las evidencias experimentales muestran que

- a bajas temperaturas, $C_{Vm} \approx a.T^3$
- a altas temperaturas, C_{Vm} → 3R

Estos resultados tampoco pueden ser interpretados en el marco de las consideraciones realizadas en este capítulo.

En la Fig. 3.19 se muestran resultados que surgen de consideraciones basadas en la hipótesis de la cuantización de la energía. Dos modelos desarrollados a principios del siglo XX fueron desarrollados por A. Einstein y por P. Debye. El modelo de Einstein, que supone una única frecuencia de vibración para los osciladores, predice que a bajas temperaturas la $C_{V,m}$ tiende a cero con una dependencia en T^2 y al valor 3R a "altas" temperaturas. En el modelo de Debye, que supone que las partículas oscilan con frecuencias en un intervalo entre un valor mínimo y un valor máximo, conduce a dependencia del tipo $C_{Vm} \approx$ **a**.T^3

temperaturas bajas (T < 20 K) y al valor 3R a altas temperaturas. La constante **a** depende de la naturaleza del material. Esta relación se conoce como la ley de Debye a bajas temperaturas para la C_{Vm}.

Este tema será analizado a continuación de la radiación del cuerpo negro y la hipótesis de M. Planck que introduce la cuantización de la energía.

3.13.3 Radiación del cuerpo negro

Un cuerpo negro es un material que en presencia de un campo electromagnético absorbe toda la radiación que incide sobre él, alcanzando el equilibrio térmico con la radiación, de manera que es capaz de emitir toda la radiación que absorbe. Un cuerpo negro en equilibrio térmico muestra a cada temperatura un espectro térmico, tal como se observa en la Fig. 3.20, donde se ha representado la densidad de energía emitida entre λ y $\lambda+d\lambda$ expresada por unidad de intervalo de λ.

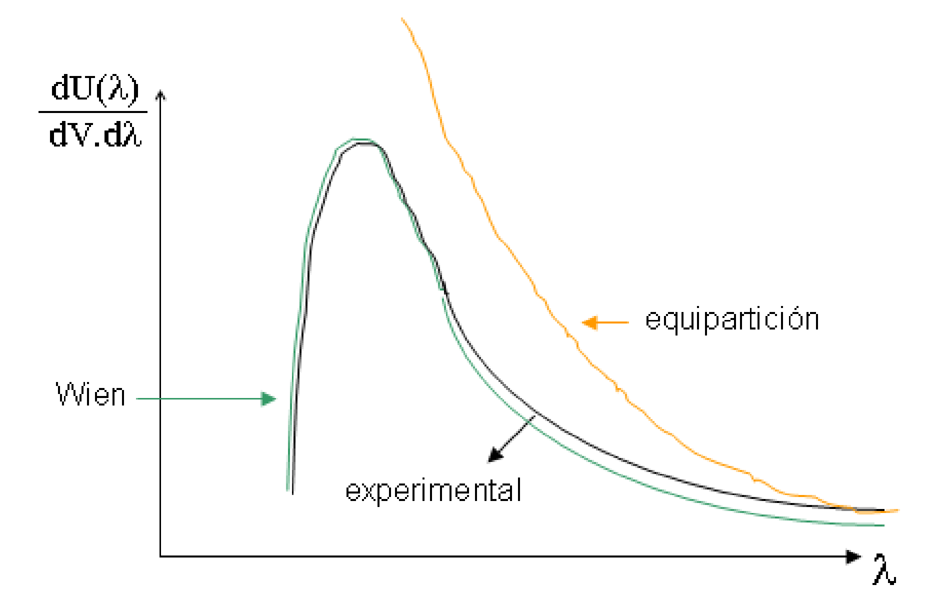


Fig. 3.20: *Comportamiento de la distribución de la densidad de energía emitida por un cuerpo negro por unidad de longitud de onda. La dependencia observada muestra la discrepancia entre la predicción basada en el principio de equipartición y la experiencia.*

Es posible demostrar que la densidad de energía emitida por un cuerpo negro con frecuencias comprendidas en el intervalo ν y $\nu+d\nu$ por unidad de frecuencia a

temperatura constante responde a la ecuación

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial U(\nu)}{\partial V}\right)_T}{\partial \nu}\right) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} < \varepsilon > \qquad \textbf{3.60}$$

En esta ecuación, <ε> es la energía media de los osciladores presentes en el sólido en el intervalo ν y ν+dν.

Si el principio de equipartición fuese válido, entonces <ε> = kT. Este razonamiento se debe particularmente a Sir James H. Jeans (1877-1946) quien en 1905 propuso la ecuación previa, que era una corrección de la sugerida por Lord Rayleigh (John W. Strutt, 1842-1919) en 1900. La aplicación del principio de equipartición explica el comportamiento a frecuencias bajas (longitudes de onda largas). Sin embargo, el modelo predice que a frecuencias muy altas (longitudes de onda cortas) la densidad de energía emitida debería crecer en forma constante. Este comportamiento conduce a emisión infinita de energía cuando la longitud de onda de la radiación emitida λ → 0. Esto se conoce como la *catástrofe del ultravioleta*, que evidentemente no se cumple. El comportamiento predicho por el principio de equipartición se observa en la Fig. 3.20.

Previamente, Wilhelm Wien (1864-1928), sobre argumentos basados en la ley de distribución de Maxwell, desarrolló una descripción que se adecuaba a longitudes de onda corta pero fracasaba a longitudes de onda mayores, aunque predecía el máximo de la curva experimental y la dependencia de la posición de este máximo con la temperatura (Leyes de Wien).

Estos comportamientos tienen en común que los tratamientos basados en análisis basados en la mecánica clásica, como lo es el principio de equipartición, sólo se cumple a temperaturas elevadas y/o a bajas frecuencias.

- ✓ **Hipótesis de Planck y nacimiento de la teoría cuántica**

El comportamiento de propiedades de sistemas termodinámicos en equilibrio no puede ser explicado en el marco de la mecánica y termodinámica clásicas. El fracaso del principio de equipartición de la energía tuvo como resultado el

nacimiento de una nueva manera de enfocar y analizar los sistemas moleculares.

La solución a este problema fue propuesta en 1900 por Max Planck (1858-1947), quien admitió la posibilidad de que un oscilador no puede absorber o emitir energía en forma continua sino en múltiplos enteros de la frecuencia de esta radiación, es decir $\varepsilon = n \cdot h\nu$, donde h es la constante de Planck ($h = 6{,}625 \times 10^{-34}$ J.s) y puede tomar cualquier valor positivo, n = 0,1,2,..... La constante h tiene unidades de acción [(energía)x(tiempo)]. La diferencia de energía entre estados consecutivos se conoce como cuanto o quantum, definición introducida en 1905 por Albert Einstein (1978-1955). Un cuanto de energía puede expresarse como $h\nu$, donde ν es una frecuencia característica para cada tipo de movimiento.

La cuantificación de la energía dio origen a una nueva visión de la física que actualmente forma el cuerpo de conocimiento de la mecánica cuántica.

Si la energía de las partículas no puede variar en forma continua, entonces el comportamiento experimental observado se debe a que los valores de los cuantos para los cambios en las energías de traslación, rotación y vibración son muy diferentes entre sí.

Los resultados previos pueden explicarse sobre estas consideraciones.

Desde el punto de vista clásico, la energía de un cuerpo material, independientemente de sus dimensiones debe variar en forma continua, y no existen restricciones para que en un sistema dado constituido por un número grande de partículas, las distintas formas de energías de movimiento se intercambien entre sí, a cualquier temperatura y de las energías totales de estas partículas.

La hipótesis de Planck trae aparejado un cambio profundo en este punto de vista. La energía no puede variar en forma continua y además los cuantos de energía deben ser diferentes para los distintos tipos de movimientos.

Es posible hablar de densidad de estados, es decir cuantos estados de energía existen por unidad de energía.

Si la densidad de estados es baja, es decir pocos estados por unidad de energía,

entonces el principio de equipartición no es válido.

Los hechos teóricos y experimentales señalan que en el caso de moléculas que se trasladan en un recipiente de volumen de dimensiones macroscópicas, el cuanto traslacional debe ser muy pequeño en comparación con los valores asociados con los otros movimientos.

Sean $h\upsilon_t$, $h\upsilon_r$ y $h\upsilon_v$ los cuantos de energía que expresan los cambios en las energías de traslación, rotación y vibración. Se conoce, a partir de los principios básicos de la mecánica cuántica, que

$$h\upsilon_t << h\upsilon_r < h\upsilon_v$$

A los efectos prácticos la densidad de niveles de energía de traslación se considerará continua. Esta es la razón por la que aún a bajas temperaturas para los gases monoatómicos el valor de C_{Vm} es el predicho por el principio de equipartición.

La contribución de los movimientos de rotación y de vibración, esto es, como se pueblan los niveles de energía correspondientes a estos movimientos, dependerá de la temperatura del sistema.

Al aumentar la temperatura, aumenta la población de moléculas con energía cinética de traslación elevadas y en consecuencia las chances de que entre éstas puedan existir colisiones de energía suficientes como para excitar los modos de movimientos rotacionales y vibracionales.

En primer lugar, los cuantos rotacionales son menores que los vibracionales, de manera que los primeros se activarán con mayor frecuencia que los segundos.

Si la temperatura se incrementa, aumenta también el número de moléculas que rotan con mayor energía, pero no será similar el efecto sobre la vibración. Esta es la razón por la que a temperatura ambiente, tanto la traslación como la rotación contribuyen a la energía interna como se puede estimar por el principio de equipartición sin tener en cuenta la contribución de los grados internos vibracionales.

La vibración, por el contrario debería ser evidente a temperaturas bastantes superiores que la ambiente. En muchos casos, la molécula se disocia antes de observar el valor predicho por el principio de equipartición.

En la Fig. 3.21 se esquematiza como el aumento de temperatura afecta la distribución de partículas entre los distintos tipos de movimientos al incrementarse la temperatura.

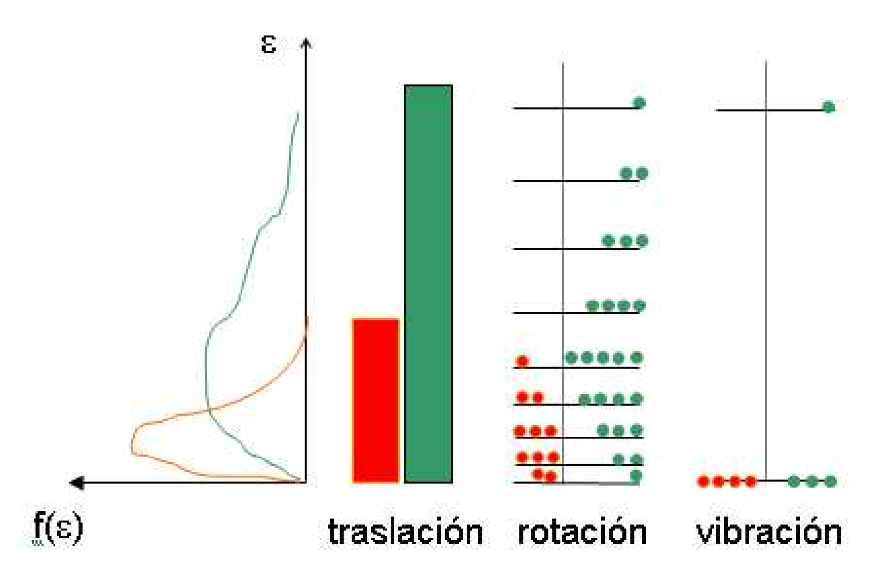


Fig. 3.21: *Distribución de moléculas en distintos niveles de energía.*

Para la traslación, en un sistema de partículas cuyas dimensiones son despreciables comparadas con el volumen que los contiene, la distribución de energía es prácticamente continua. En el caso de la rotación, los niveles rotacionales se pueblan si la transferencia de energía en colisiones permite excitar este movimiento de un nivel de menor energía a otro de mayor energía. En el caso de la vibración, la energía para excitar los movimientos vibracionales son mucho mayores en comparación con la traslación y aún la rotación. Por este motivo, la temperatura del sistema debe elevarse mucho más para que estos movimientos se exciten en procesos de transferencia de energía térmica.

En la Fig 3.21, los colores solo pretenden simbolizar como se distribuyen las moléculas en los distintos estados y no la forma real en que las moléculas se

acomodan en los distintos niveles de energía. A bajas temperaturas la contribución rotacional a la energía interna puede ser despreciable, pero al aumentar la temperatura, se incrementa el número de moléculas con energías elevadas. Simultáneamente, la modificación de la población de moléculas que vibran es despreciable tanto a bajas como a temperatura ambiente. Los colores indican cualitativamente los cambios relativos de la población entre los distintos estados.

3.13.4 Capacidades caloríficas de sólidos. Modelos de Einstein y de Debye

La dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura es una manifestación de la cuantización de la energía, tal como resulta de la interpretación que tiene su base en la hipótesis de M. Planck a fines de 1900. Estas consideraciones pueden ser también aplicadas a interpretar el comportamiento de la capacidad calorífica de sólidos.

A. Einstein propuso un modelo para describir la vibración de partículas en gases que se extrapola a sólidos monoatómicos. Este tipo de sólidos consta de átomos que vibran en sus posiciones de equilibrio. A bajas temperaturas alguna fracción reducida de estos átomos tiene la energía suficiente como para ocupar niveles vibracionales de mayor energía. Einstein propuso que la energía requerida para que estas partículas puedan excitarse por calentamiento se expresaba como $h\cdot\upsilon_E$, siendo υ_E una frecuencia característica para cada material. El tratamiento de Einstein (propuesto en 1907) describe cualitativamente el comportamiento observado, y tiende al valor 3R cuando la energía térmica kT es mayor que $h.\upsilon_E$. El posible definir una "*temperatura característica Θ_E*" del material como

$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k}$$

A bajas temperaturas, la dependencia de predicha por Einstein se aparta de la observada, y en este modelo, $C_{Vm} \propto T^2$, tal como se ve en la Fig. 3.18.

Peter Debye (1884-1966), mejoró el enfoque inicial de Einstein, considerando que existe un intervalo de frecuencias comprendido entre $0 < \upsilon < \upsilon_D$, que puede caracterizar el movimiento vibracional de los átomos en el retículo del sólido

monoatómico. El modelo describe cuantitativamente el comportamiento observado en todo el intervalo de temperatura, pero a T < 20 K, se deduce que la capacidad calorífica debe cumplir con una ley cúbica en la temperatura, de la forma

$$C_{V,m} = a.T^3 \quad donde \quad a = \frac{12.R.\pi^4}{5.\Theta_D}$$

En esta ecuación, Θ_D es la temperatura característica del material, definida como

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$$

La predicción basada en este modelo para C_{Vm} a bajas temperaturas se muestra en la Fig. 3.18. La concordancia es tal, que esta expresión se emplea en cálculos termodinámicos de muchas sustancias a bajas temperaturas.

Tanto el problema del cuerpo negro como la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura son ejemplos claros de los éxitos tempranos de la teoría cuántica aplicada a la termodinámica de los sistemas materiales.

3.14 Importancia del conocimiento de la ley de distribución en procesos activados

Hemos visto que la fracción de moléculas con energías entre ε y ε+dε responde a la Ec. 3.52,

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N} = f(\varepsilon) = \frac{2.\varepsilon^{1/2}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp[-\frac{\varepsilon}{kT}] \qquad \textbf{3.52}$$

Esta ecuación puede ser reescrita como

$$f(\varepsilon) = C(T).\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/2}.\exp[-\frac{\varepsilon}{kT}] \Rightarrow C(T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)}$$

$$f(x,T) = C(T).x^{1/2}.e^{-x}$$

A T constante, es fácil observar que la exponencial gobierna el comportamiento de la función para x>2, tal como se aprecia en la Fig. 41. Luego, puede escribirse

$$\ln[f(x,T)] = \ln C(T) + \frac{1}{2}\ln[x] - x \qquad \textbf{3.61}$$

$$\ln f(\frac{\varepsilon}{kT} > 2) \approx C - \frac{\varepsilon}{kT}$$

La Ec. 3.60 describe la fracción de moléculas que cumplen con la condición ε/kT>2 y que participan en un determinado proceso al modificar la temperatura: Algunos ejemplos previamente mencionados son los fenómenos de vaporización, la velocidad de una reacción química, solubilidad, etc.,

En la Fig. 3.22 se representa la Ec. 3.60 como función del argumento x.

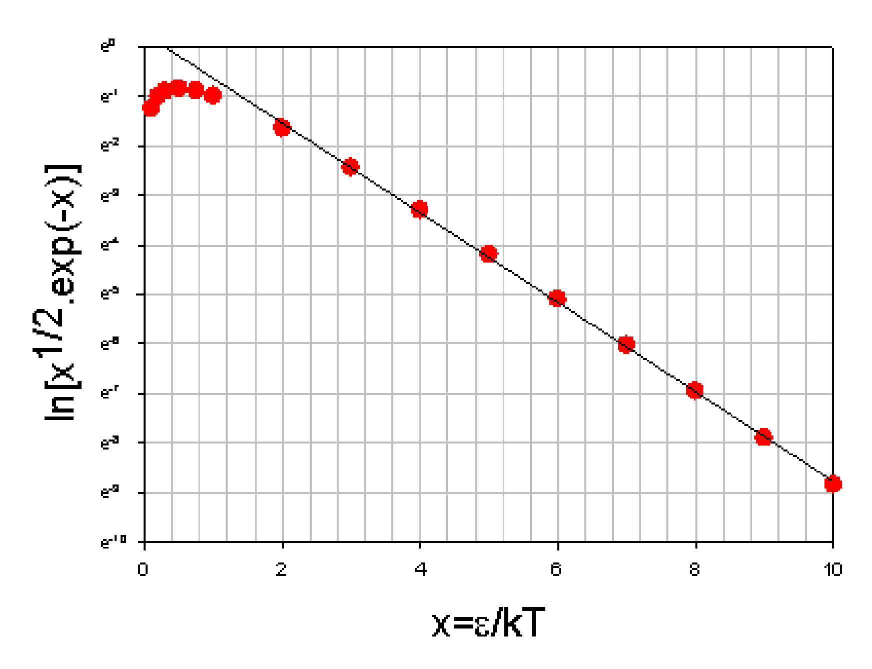


Fig. 3.22: *Representación logarítmica de la función de distribución descrita por la Ec. 3.60*

El análisis de la función $\ln f(\frac{\varepsilon}{kT} > 2) \approx C - \frac{\varepsilon}{kT}$ versus la magnitud adimensional $\frac{\varepsilon}{kT}$ muestra que para valores mayores de 2 esta función se vuelve lineal. La región lineal indica que su pendiente cumple con la condición

$$\frac{\partial \ln f(x > 2)}{\partial T} = \frac{\varepsilon}{kT^2}$$

Sea P una propiedad a la que contribuyen moléculas que cumplen con la condición de tener energías tales que $\varepsilon > \varepsilon_0$, donde ε_0 es un valor crítico de energía, por debajo de la cual las moléculas no aportan significativamente al proceso en estudio,

Si esto es así, debería cumplirse aproximadamente que

$$\ln P \propto \ln f(\varepsilon > \varepsilon_0) \approx C - \frac{\varepsilon_0}{kT}$$

Sea P(T) el valor de la propiedad a T y P(T+10) la temperatura T+10. Se suele definir como coeficiente de temperatura al cociente de estos valores, C_T= P(T+10)/P(T)

Luego,

$$\ln \frac{P(T+10)}{P(T)} = \ln C_T = \frac{\varepsilon_0}{kT} - \frac{\varepsilon_0}{k(T+10)} = \frac{10.\varepsilon_0}{kT(T+10)} = \frac{10.E_{m,0}}{RT(T+10)}$$

Analizaremos los casos donde $E_{m,0}$ tiene valores de 2500; 25000 y 50000 $J.mol^{-1}$ respectivamente a 27°C.

$$\ln \frac{P(310)}{P(300)} = \frac{10.E_{m,0}}{R300.(310)}$$

Si la energía mínima o crítica asociada al proceso es del orden de la energía térmica (2500 $J.mol^{-1}$) a temperatura ambiente,

$$\ln \frac{P(310)}{P(300)} = \frac{10x2500}{8.31x300x(310)} \Rightarrow C_T = 1{,}03$$

Este resultado sugiere que la temperatura no tiene un significado importante en aumentar la fracción de moléculas en condiciones de participar en el proceso dado. Esto se observa por ejemplo en reacciones donde intervienen radicales libres. En estos casos, la energía de activación asociada a los mismos es baja a nula.

Si el requerimiento energético asociado con el proceso se incrementa a valores como los que se observan en procesos de vaporización (25000 a 35000 $J.mol^{-1}$),

$$\ln \frac{P(310)}{P(300)} = \frac{10x25000}{8.31x300x(310)} \Rightarrow C_T = 1{,}38$$

Este resultado indica que el incremento en 10 K de temperatura va asociado con

un incremento del orden del 40% de la población de moléculas en condiciones de participar en un proceso químico o fisicoquímico.
Si la restricción energética se incrementa, por ejemplo hasta valores similares a los observados en la cinética de reacciones químicas (50 kJ.mol^{-1}),

$$\ln\frac{P(310)}{P(300)} = \frac{10x50000}{8.31x300x(310)} \Rightarrow C_T = 1{,}90$$

Este resultado indica que en estos casos, el simple incremento de la temperatura en 10 K se traduce en casi una duplicación de población de moléculas que superan este valor crítico, y que quedan en condiciones de participar en procesos químicos.
Estas simples consideraciones dan cuenta del valor que tiene el conocimiento de la distribución de energía en la justificación del efecto de la temperatura sobre los procesos fisicoquímicos en general.

Estudiaremos algunos ejemplos de interés.

3.14.1 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1:
Consideremos el equilibrio entre un líquido con su vapor a una determinada temperatura. Para que las moléculas de la fase líquida escapen a la fase gaseosa, deben superar una cierta energía, la que puede estimarse sobre la base de la entalpía de vaporización. Imaginemos una ampolla de vidrio muy frágil que contiene un mol de una sustancia líquida, la que se introduce en un recipiente de 1 L y, luego se hace vacío. En un cierto instante se rompe la ampolla y una cierta fracción pasa de la fase líquida a vapor. El sistema está en contacto térmico con su exterior y se observa que la temperatura inicial y final del sistema es la misma.
(a) ¿Qué deberá esperarse de la energía cinética de las moléculas en la fase líquida y en el vapor? ¿Cómo será la energía potencial de las moléculas en la fase vapor comparada con la de la fase líquida? ¿Podrá estimarse el orden de

magnitud de esta diferencia por mol de la sustancia? La entalpía molar de vaporización vale 29 kJ.mol^{-1}. La temperatura del experimento es 300 K.
Basándonos en el principio de equipartición de la energía, cuando el sistema está en equilibrio térmico, la energía cinética promedio en ambas fases será la misma. La energía potencial de las moléculas en la fase gaseosa es mayor que la correspondiente a la fase líquida.

Por su parte, el cambio de energía interna en el proceso de vaporización es del orden del $\Delta_v U_m = \Delta_v H_m - p\Delta_v V_m \cong \Delta_v H_m - RT$ por mol. Luego, $\Delta_v U_m = 29 - 0{,}0831 \times 300 =$ 26,5 kJ.mol^{-1}

Ejemplo 2:

Consideremos nuevamente el equilibrio entre una cierta masa de agua líquida y su vapor contenida en un termo (de paredes adiabáticas). Al principio, el sistema está cerrado y en equilibrio a una temperatura T. En un cierto instante de tiempo, se abre y se hace circular una corriente de aire, se sopla sobre la superficie, durante un cierto tiempo de manera que se arrastre una cierta fracción del vapor fuera del recipiente impidiendo que retornen a la fase líquida. Se vuelve a cerrar y se mide la temperatura.
¿Que debería esperar de la temperatura del agua? ¿Que se mantenga constante, que aumente o disminuya?

Al extraer las moléculas de mayor energía que escapan desde la superficie del líquido e impedir que retornen, el sistema reacciona transfiriendo moléculas a la fase vapor. Este proceso requiere energía y lo hace a costa de la energía interna del líquido. Como consecuencia, disminuye la temperatura.
Un ejemplo cotidiano es la disminución de la temperatura cuando se sopla sobre la superficie del líquido en una taza de té/café caliente, o cuando se sopla sobre la superficie de una cuchara con sopa caliente.

Ejemplo 3:

Sobre la base cualitativa de la cuantización de la energía de los movimientos moleculares discuta la razón por la que las moléculas en fase gaseosa no pueden cumplir con el principio de equipartición incluyendo todos los movimientos moleculares a cualquier temperatura. A los efectos de razonar este resultado consideremos valores aproximados de las frecuencias asociados con los cambios en los estados de energía rotacional y de vibración. Considere para la rotación los números de onda de orden de 1 cm^{-1} para la rotación y de 700 y 3500 cm^{-1} para la vibración.

Este ejemplo tiene como objetivo dar una interpretación a la distribución de moléculas en distintos niveles de energía en la Fig. 3.21. La energía requerida para una transición puede ser menor, del orden o mayor que la energía térmica. Cuando la energía térmica es mayor que la requerida para cambiar el estado de energía de rotación y/o vibración, entonces ese movimiento contribuirá a las formas que tienen las moléculas para almacenar energía. Si es del orden, su contribución será parcial y si es mucho menor, ese movimiento no estará activo para almacenar energía.

Como se conoce de los cursos de química y de física básica

$\Delta\varepsilon = h.\times\nu = h\times c\times\frac{1}{\lambda} = h\times c\times\bar{\nu}$, La energía térmica a 300 K la calculamos kT=1,381x10^{-23}x300 J = 4,14x10^{-21} J.

Ahora se pueden comparar los valores de $\Delta\varepsilon$ para cada tipo de movimiento con kT.

Para la rotación,

$$\Delta\varepsilon_r == h\times c\times\bar{\nu} = 6{,}625\times10^{-34}\,J.s\times3\times10^{8}\,m.s^{-1}.10^{2}\,m^{-1} = 1{,}99\times10^{-23}\,J \ll kT$$

Se puede inducir que si la energía de rotación es de este orden de magnitud, entonces este movimiento contribuirá a la capacidad calorífica de la sustancia.

Para la vibración,

Consideremos los casos dos casos

Caso 1: λ^{-1}= 700 cm^{-1}. Este valor es del orden de una de las frecuencias de menor energía observadas para el CO_2 en fase gaseosa.

$$\Delta\varepsilon_r == h \times c \times \bar{\nu} = 6,625 \times 10^{-34} J.s \times 3 \times 10^8 m.s^{-1}.700 \times 10^2 m^{-1} = 1,4 \times 10^{-20} J \geq kT$$

En este caso, este movimiento puede contribuir parcialmente a la capacidad calorífica, lo que puede justificar que para el CO_2 a temperatura ambiente, Cv sea mayor aproximadamente R que el esperable para la contribución de traslación y rotación.

Caso 2: λ^{-1}= 3500 cm^{-1}

$$\Delta\varepsilon_r == h \times c \times \bar{\nu} = 6,625 \times 10^{-34} J.s \times 3 \times 10^8 m.s^{-1}.3500 \times 10^2 m^{-1} = 7 \times 10^{-20} J > kT$$

Este movimiento de vibración no tendrá una contribución importante a la capacidad calorífica. Por lo tanto, serán importantes los movimientos de traslación y de rotación a la energía interna del sistema.

En todos los casos, el aumento de temperatura contribuirá a poblar los estados vibracionales de menor energía y por lo tanto a incrementar la capacidad calorífica de la sustancia, de manera similar a la observada en la Fig. 3.18 para el gas H_2.

3.15 Verificación experimental de la ley de distribución de velocidades moleculares

Distintos métodos han sido aplicados para verificar la ley de distribución de Maxwell. En esta sección analizaremos algunos de ellos.

Un experimento clásico se debe a I. F. Zartman (Phys. Rev., **37** (1931), 389-392).

Se trabaja con un sistema en el que se ha practicado previamente vacío para evitar colisiones indeseadas con moléculas de gases diferentes al estudiado (Fig. 3.23). En un horno hay un crisol donde se coloca una sustancia, un metal fundido,

por ejemplo. Las moléculas en la fase vapor poseen una distribución de velocidades que, por hipótesis, está descripta por la ley de distribución de Maxwell (Ec. 3.45).

Las moléculas que dirigen sus trayectorias hacia una abertura, la atraviesan, escapando hacia el exterior del horno por efusión (no se perturba el equilibrio interno). Mediante colimadores, se obtiene un haz que dirige su trayectoria hacia un cilindro que rota con una velocidad angular ω y que se encuentra a una temperatura menor a la del horno (normalmente la temperatura ambiente). En ese cilindro existe una abertura que se coloca en la trayectoria del haz cada 360°. Las moléculas una vez que ingresan al cilindro continúan con su recorrido manteniendo sus distintas velocidades. Las moléculas más veloces alcanzarán la pared opuesta del cilindro donde se depositan sobre una placa de vidrio cóncava que puede retirarse al finalizar el experimento. En este proceso, las moléculas se depositarán a distintas distancias del extremo de la placa. Por cada vuelta, el espesor del depósito se incrementa. Al finalizar el experimento se determina el espesor de la película depositada como función de la distancia medida desde el extremo que está opuesta a la abertura de ingreso. Conociendo la velocidad de rotación del cilindro y el diámetro del cilindro se puede establecer una relación entre la distancia al extremo de la placa y la velocidad de las moléculas que alcanzan esa posición. El espesor del depósito en dicha locación es la medida de la densidad de moléculas en el haz con velocidades en un determinado intervalo.

En el experimento de Zartman, se trabajó con vapores de bismuto. El análisis del depósito fue consistente con la presencia de átomos de Bi y de moléculas de Bi_2 en equilibrio. Las velocidades de rotación empleadas oscilaron entre las 60 y 240 rps, y la duración de los experimentos osciló entre 8 a 24 h a la temperatura de 851°C principalmente. En un trabajo posterior, empleando el mismo procedimiento, C.C. Ko (J. Franklin Inst, **217** (1934), 173-199) determinó la constante de equilibrio de asociación de átomos de Bi a distintas temperaturas y la entalpía de reacción correspondiente.

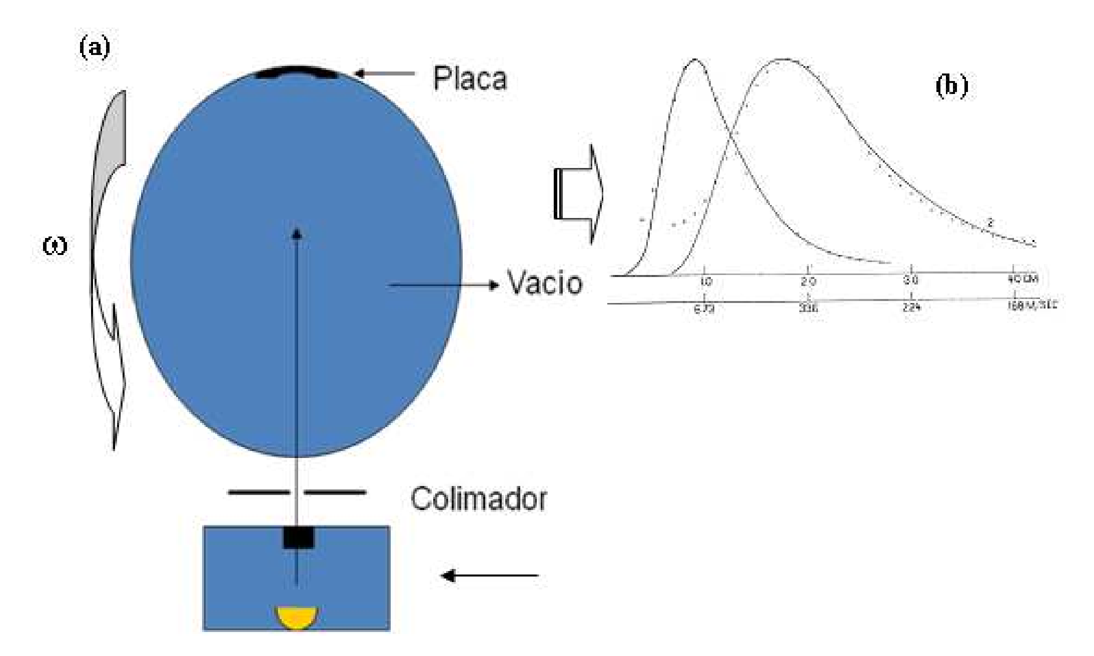


Fig. 3.23: *(a) Esquema del equipo empleado por Zartman y por Ko. (b) revelado del depósito (I/I_0) en el que se resuelven las funciones de distribución de Bi como función de la distancia al extremo de la placa (en cm) para dos velocidades rotación distintas 120,7 y 241,4 rps a 851℃. Cuando mayor es la velocidad de rotación más angosta es la distribución. Obsérvese que al duplicar las revoluciones por segundo, el máximo se corre de 2 a 1 cm. (Zartman. Phys. Rev,* ***37*** *(1931), 389).*

Otro experimento para verificar la ley de Maxwell fue propuesto por J. L. Costa, H. D. Smyth and K. T. Compton (Physical Rev, **30** (1927), 349-353).

El diseño básico se esquematiza en la Fig. 3.24. Un par o una serie de discos, montados equidistantemente sobre un eje común, poseen ranuras separadas a ángulos fijos (θ). El sistema se encuentra en condiciones de vacío. El gas se hace entrar al sistema donde se hallan los discos que giran a una velocidad angular ω. Las moléculas que ingresen por la abertura del primer disco deberán recorrer la distancia L para alcanzar el segundo disco. Continuarán su camino las que en el intervalo de tiempo t atraviesen la segunda ranura, con lo que selecciona un grupo de moléculas con las velocidades correspondientes para pasar entre las aberturas mientras las ruedas giran a la velocidad angular ω. El flujo molecular se genera en el horno A, de allí pasan al colimador B e ingresan a la primera abertura, cada vez que la misma se enfrenta con el colimador. Una vez en el interior del sistema (C), las moléculas que deban alcanzar la segunda abertura requieren un tiempo

t=(θ/360)/ω. Las moléculas cuyas componentes de velocidades se hallan sobre el eje x (por ejemplo) serán v_x = L/**t** = 180.ω Estas moléculas llegan al detector D. La intensidad de la señal dependerá de la fracción de moléculas con velocidades en el entorno de v_x seleccionadas que se pueden seleccionar variando la velocidad angular ω. La intensidad deberá seguir el comportamiento esperado para la función de distribución $f(v_x)$.

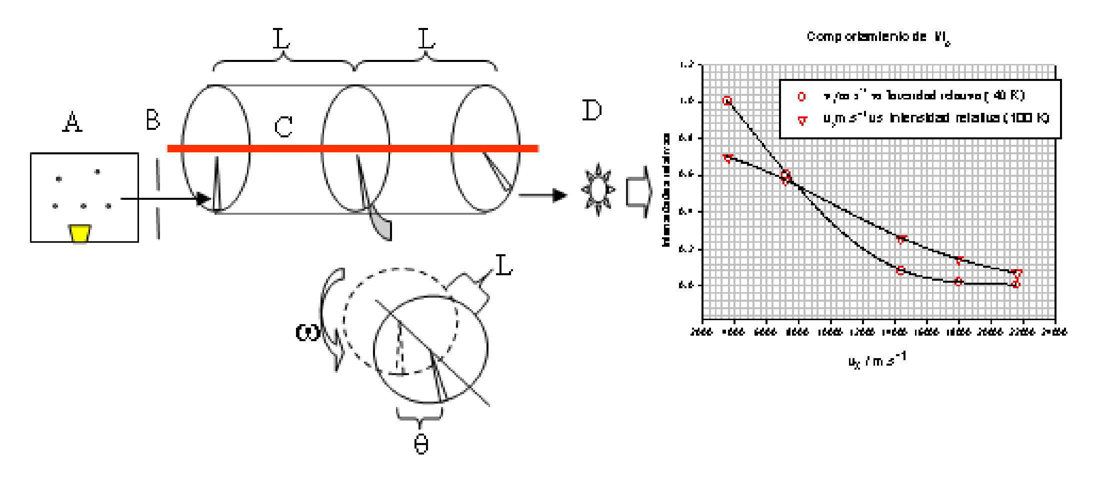


Fig. 3.24: *(a) Esquema de un equipo selector de velocidades (b) Ilustración entre los resultados de un experimento a dos temperaturas (40 K y 100 K) y los comportamientos esperables para la función de distribución de la componente v_x. Se observa una buena concordancia entre los resultados experimentales y la teoría (línea). Los valores están normalizados.*

Un experimento que se basa en el mismo principio se esquematiza en la Fig. 3.25. El haz que se obtiene después de colimarlo ingresa el selector, pero ahora la selección es más estrecha. En este sistema, solamente las moléculas que recorran la distancia L sin colisionar en el canal del selector C saldrán por la abertura frente al detector (D). Modificando la velocidad angular del detector se obtiene una información equivalente a la indicada en la Fig. 3.24.

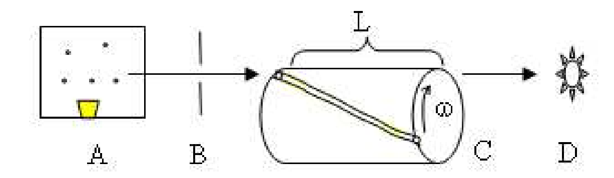
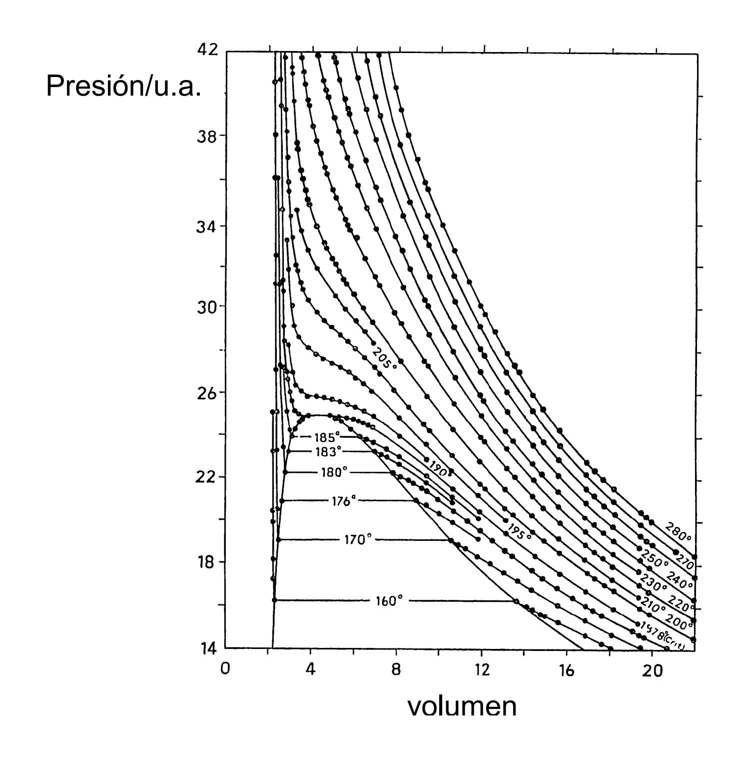


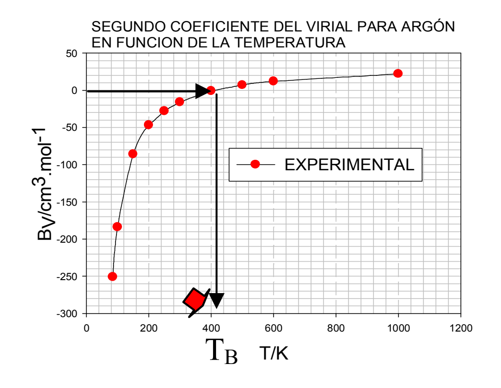
Fig. 3.25: *Selector alternativo de velocidades moleculares.*

CAPÍTULO 4

GASES REALES



DIAGRAMAS DE COMPRESIBILIDAD
LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES
DESARROLLOS DEL VIRIAL DEL COMPORTAMIENTO
pVT DE LOS GASES REALES . SEGUNDO
COEFICIENTE DEL VIRIAL



MODELOS DE GASES. GAS DE VAN DER WAALS

Capítulo 4

Gases reales

4.1 Estado crítico y fluidos supercríticos

El estado crítico de una sustancia pura es uno de los estados y la región por encima de ella presenta interés tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado.

Algunas de las características generales asociadas con el estado crítico se resumen a continuación. ***La isoterma crítica*** se caracteriza por presentar un punto de inflexión. El estado donde se observa este comportamiento se le denomina estado crítico, y hablaremos de presión y volumen crítico. La experiencia muestra que:

- ✓ La densidad de las fases líquida y sólida es la misma, por lo que una característica interfase entre ambas desaparece,
- ✓ Se anula en ese estado la energía requerida para pasar de la fase líquida a la gaseosa. La entalpía de vaporización molar $\left(\frac{\partial \Delta_m H_v}{\partial T}\right)_{EC} = 0$, tal como se esquematiza en la Fig. 4.1 para distintas sustancias químicas simples.

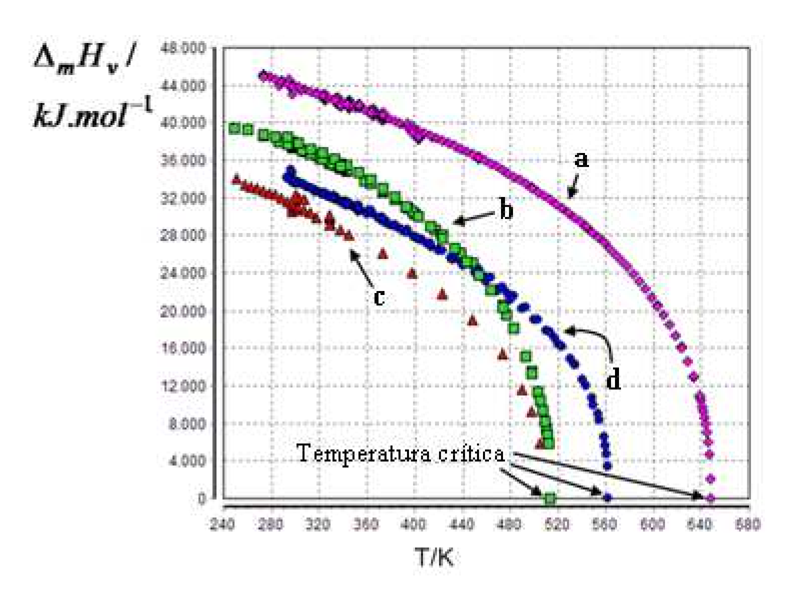


Fig. 4.1: *Comportamiento de la entalpía de vaporización con la temperatura. Fuente: Dortmunder Datenbank. (a) H_2O (b) metanol (c) acetona (d) benceno*

- ✓ Se anula la energía libre superficial (o tensión superficial, definida como la fuerza por unidad de longitud) requerida para incrementar en la unidad de área la interfase entre la fase líquida y la fase vapor. En general se anula unos pocos grados antes del estado crítico.
- ✓ La isoterma que describe la dependencia experimental de la presión en función del volumen no solo presenta un punto de inflexión con lo que en el estado crítico (EC), sino que también la derivada primera se anula. Esto es

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{EC} = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{EC} = 0$$

A los parámetros T, V_m y p que caracterizan al punto de inflexión los llamaremos temperatura crítica, $\mathbf{T_c}$, volumen crítico, $\mathbf{V_c}$ y presión crítica, $\mathbf{p_c}$. Estas constantes críticas son magnitudes características de cada gas. A temperatura y presiones superiores a crítica y densidades comparables a la crítica (el volumen crítico es de unos 50-150 $cm^3.mol^{-1}$), se extiende una región donde la sustancia presenta densidades comparables a la de un líquido y con ventajas que han sido aprovechadas con fines tecnológicos en ciencia de los alimentos, tecnologías de oxidación avanzadas para la mineralización de contaminantes refractarios a tratamientos estándares, etc. El fluido en estas condiciones se dice que se halla en condiciones supercríticas (fluidos supercríticos). Algunas características asociadas con los fluidos supercríticos son las siguientes:

- ✓ Viscosidades más bajas que los líquidos, que ofrece aplicaciones tecnológicas importantes ya que, por ejemplo, una(s) sustancia(s) disuelta en esta fase difunde más fácilmente.
- ✓ En general, un fluido supercrítico es un gas que se debe mantener a presiones y temperaturas superiores a las del estado crítico, y en estas condiciones, sus propiedades reúnen las características de las fases gaseosa y líquida.

Los fluidos supercríticos se emplean en procesos de extracción. Así, empleando fluidos como el CO_2 (cuya temperatura crítica es cercana a la ambiente, 32°C) se puede trabajar a temperaturas relativamente más bajas, con lo que se facilita la obtención de sustancias susceptibles a la

descomposición térmica y con buenos porcentajes de extracción del principio activo sin alteraciones, y con tiempos más bajos de tratamiento. Entre otros puede mencionarse la extracción de cafeína en el proceso de descafeinado del café.

4.1.1 H_2O supercrítica

En el caso de sustancias polares como el agua en condiciones supercríticas, la sustancia es capaz de disolver compuestos orgánicos insolubles en la fase líquida a temperatura ambiente.

Este comportamiento permite estudiar procesos que en fase líquida no serían posibles por los límites propios de la solubilidad de la gran mayoría de los compuestos orgánicos de baja polaridad.

Ampliar el espectro de estudios básicos y aplicados.

El agua en estas condiciones (T_c=647 K, P_c=22,1 MPa ≈ 221 atm), presenta una serie de propiedades como las que se destacan a continuación

- ✓ es capaz de disolver especies polares e iónicas como líquido,
- ✓ las sustancias no polares se disuelven fácilmente, y esta capacidad se ha empleado para limpieza de suelos, remoción de metales, hidrocarburos aromáticos polinucleares, etc.
- ✓ la extracción con agua a altas temperaturas seguido de la oxidación en condiciones supercríticas es un procedimiento que aprovecha los cambios de las propiedades fisicoquímicas de la sustancia, haciendo que esta técnica se aproveche para el tratamiento de residuos sólidos y desechos líquidos.
- ✓ la constante dieléctrica del agua líquida a temperatura ambiente disminuye hasta presentar valores cercanos a los de líquidos orgánicos, como la acetona.
- ✓ En esas condiciones, el agua se convierte en un medio más ácido (el valor del pH disminuye de 7 a temperatura ambiente a un valor cercano a 4), lo que permite desarrollar estudios de reacciones catalizadas por ácidos.
- ✓ La reactividad del agua se incrementa, ya sea en presencia o ausencia de catalizadores (G. Brunner, J. Supercritical Fluids, **47** (2009) 373–381).

- ✓ La viscosidad de esta sustancia se acerca a la esperable para un gas en condiciones normales ($1x10^{-5}$ $N.s^2.m^{-1}$), y el coeficiente de difusión se incrementa un orden de magnitud, permitiendo que gases como O_2, NH_3, CO_2, N_2 etc. se vuelvan completamente miscibles en condiciones supercríticas. El comportamiento de la viscosidad de la sustancia con la temperatura se muestra en el Fig. 4.2. Obsérvese que a T>Tc, no hay diferencia entre la viscosidad del agua supercríticos y la esperable para un vapor en esas condiciones de presión y temperatura.

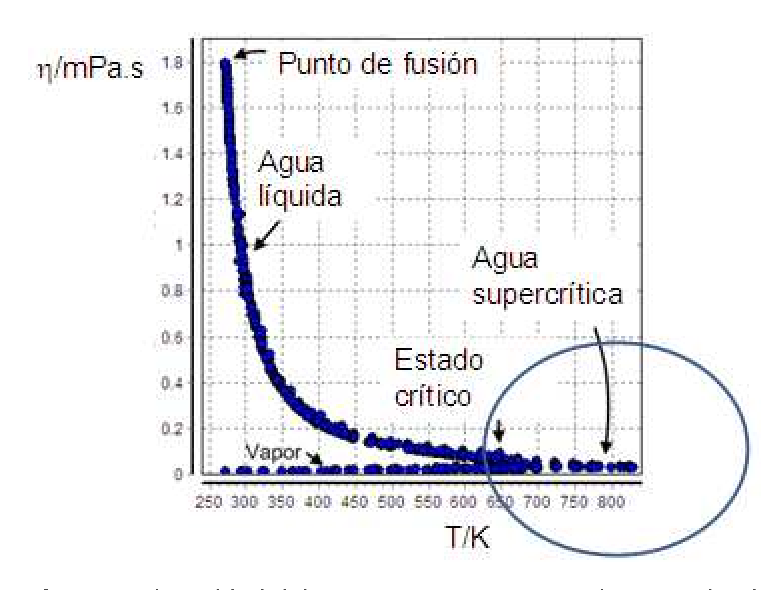


Fig. 4.2: *Viscosidad del agua. Fuente: Dortmunder Datenbank*

La relevancia de este campo moderno de la química ha llevado a introducir cambios en la legislación internacional aplicables a procesos comprendidos en lo que se conoce actualmente como "Química Verde". De esta manera, dicha legislación internacional aconseja reemplazar en procesos de extracción (tratamiento de materias primas, productos alimenticios, ingredientes de estos productos, etc.) a los solventes clásicos por fluidos supercríticos. Además del agua y del CO_2, otros fluidos supercríticos empleados son propano, acetato de butilo, etanol, acetona. En casos específicos, se incluyen mezclas de CO_2/H_2O para la extracción de cafeína de granos de café, CO_2 para la extracción de nicotina de tabaco, colesterol de yema de huevo, lípidos de material biológico, pesticidas de suelos, etc.

4.2 Representaciones gráficas del comportamiento de los gases reales

La desviación de la idealidad puede visualizarse mejor sobre un gráfico de p vs V_m a distintas temperaturas, tal como se observa en la Fig. 4.3 para Ar y para isopropanol. La temperatura crítica de esta sustancia es 16,6℃. Obsérvese que al acercarse a la región crítica, los volúmenes (específicos o molares) de las fases líquida y gaseosa convergen. En el estado crítico no pueden diferenciarse las dos fases, y el menisco de separación entre ellas desaparece. Este fenómeno es base para la medida de los parámetros críticos (temperatura crítica T_c, volumen crítico V_c y presión crítica P_c)

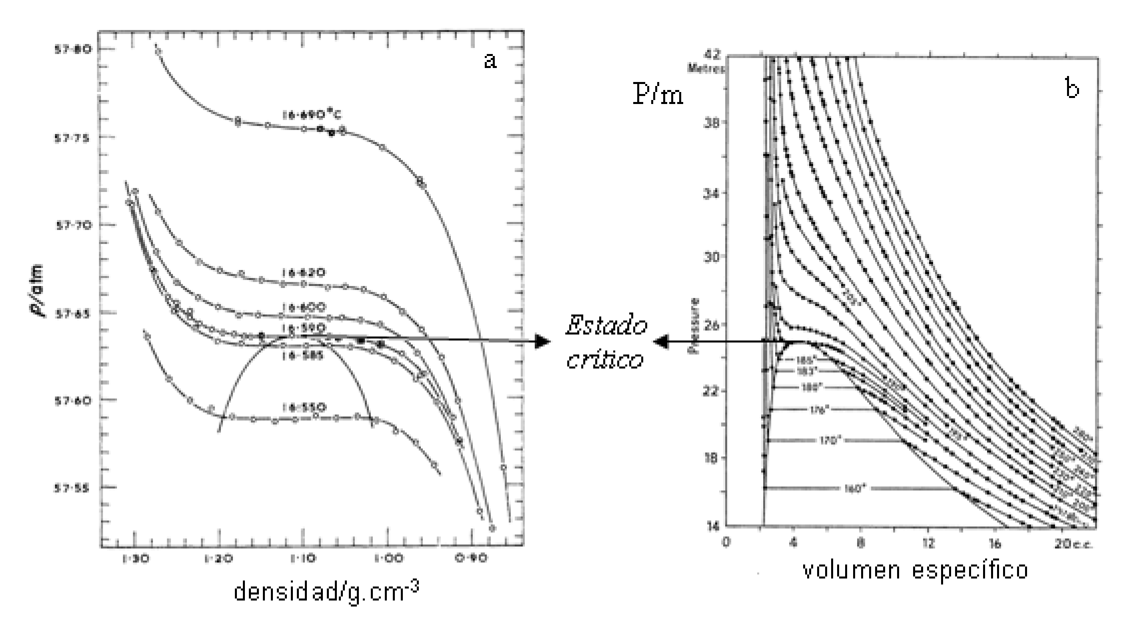


Fig. 4.3: *Isotermas experimentales medidas para argon (a) y para isopropanol (b).*

4.3 Comportamiento p,V,T experimental. Factor de compresibilidad (Z) - Diagramas de compresibilidad

El comportamiento de los gases puede organizarse mediante los siguientes tipos de análisis:

- ✓ Análisis grafico representando el producto pV_m como función de la presión o de la inversa del volumen molar a temperatura constante. Esta es otra forma de representar una isoterma.
- ✓ Análisis normalizados estudiando el factor de compresibilidad Z definido como Z= pVm/RT en función de la presión y/o de la inversa del volumen a temperatura constante (isoterma).

- ✓ Mediante la ley empírica de los estados correspondientes, para la cual es necesario el conocimiento de las propiedades criticas de las sustancias.
- ✓ Mediante ecuaciones polinómicas de pVm y/o Z como función de la presión y/o el volumen, conocidas como ***desarrollos del virial*** a cada temperatura,
- ✓ Finalmente, será posible elaborar modelos teóricos para comprender el comportamiento experimental. Los modelos como tales, deberán contener en forma explícita y/o implícita los factores que determinan el comportamiento ideal.

Pasaremos al análisis grafico de términos del producto pVm y de Z.

4.3.1 Diagramas de $p{\cdot}V_m$ en función de p a temperatura constante

Para el comportamiento ideal, debe esperarse que la isoterma correspondiente sea una recta paralela al eje de las abscisas con un valor de la ordenada igual a RT. En la Fig. 4.4 se esquematizan los comportamientos como función de la temperatura comparadas con RT para una sustancia dada.

El análisis de la pendiente de la recta tangente tomada en el origen de estas curvas, definido como $\frac{lím}{p \to 0}\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p}\right)_T$, puede ser negativo, cero o positivo. Al valor de esta pendiente, que cambia con la temperatura, se la conoce como segundo coeficiente del virial. Las razones de esta nomenclatura se discutirán más adelante.

Se define como temperatura de Boyle, T_B, a la temperatura a la cual la pendiente de la recta tangente tomada en el origen es cero. Cada sustancia tiene su propia temperatura de Boyle. La Ec. 4.1 es la base para evaluar la temperatura de Boyle.

$$\underset{p\to 0}{lím}\left(\frac{\partial p.V_m}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad \textbf{4.1}$$

La temperatura de Boyle depende de la naturaleza de cada sustancia y es un parámetro, característico para cada gas. Su conocimiento permite discutir en

forma sistemática los comportamientos de las sustancias a temperaturas menores que la crítica, entre la temperatura crítica y la de temperatura de Boyle, y finalmente por encima de la temperatura de Boyle.

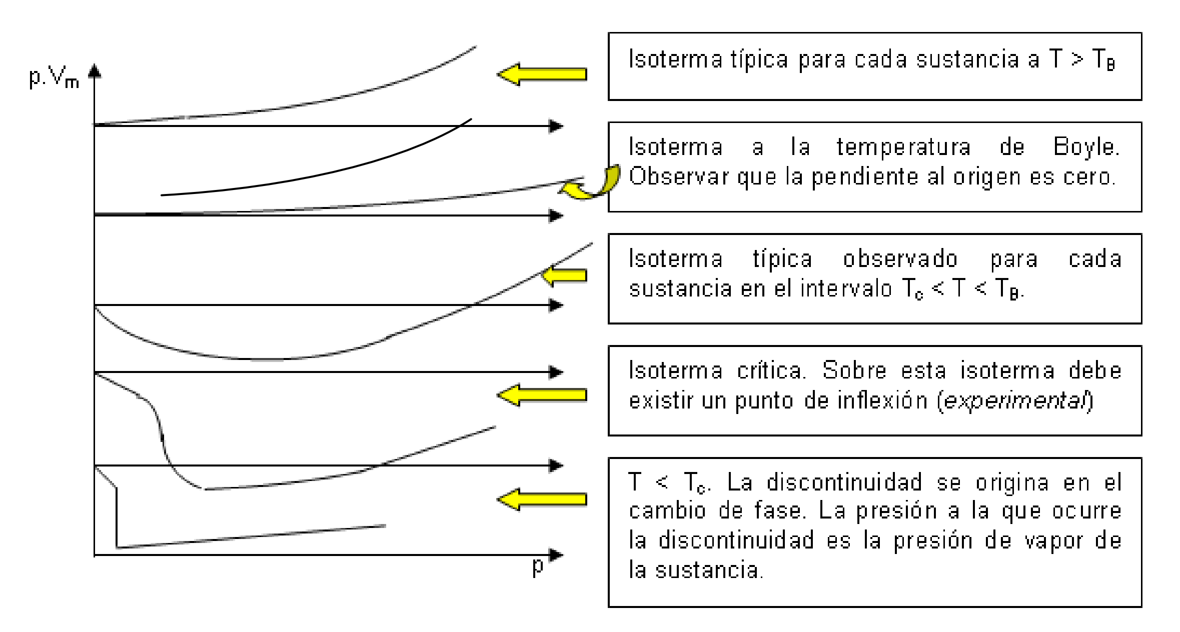


Fig. 4.4: *Comportamiento de p.V_m como función de la presión a distintas temperaturas. Este comportamiento es general, aunque variarán con la naturaleza de la sustancia las temperaturas críticas y de Boyle.*

4.3.2 Factor de compresibilidad Z

Para obtener una representación más general, conviene definir el *factor de compresibilidad*, Z

$$Z = \frac{pV_{m,r}}{RT} \quad \textbf{4.2}$$

Con $V_{m,r}$ indicando el volumen de un mol de gas real. Si se compara el comportamiento del gas real con el de un mol de gas ideal en las mismas condiciones de presión y temperatura, es decir p.$V_{m,i}$ = RT, en la que $V_{m,i}$ indicando el volumen de un mol de gas ideal, se obtiene una expresión conveniente para interpretar el sentido del factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{V_{m,r}}{V_{m,i}} \quad \textbf{4.3}$$

Este factor es una medida de la desviación de la idealidad. En efecto, si en ciertas condiciones de presión y temperatura, el volumen de la misma masa de gas real ocupa un volumen menor que el que le correspondería como gas ideal,

entonces esto es una indicación intuitiva del predominio de las fuerzas de atracción intermolecular. En este caso, Z < 1.

Por el contrario, si Z > 1 el gas es más difícil de comprimir que uno ideal y ello se debe a las repulsiones.

En la Fig. 4.5 se muestra el comportamiento de Z para una misma sustancia a distintas temperaturas.

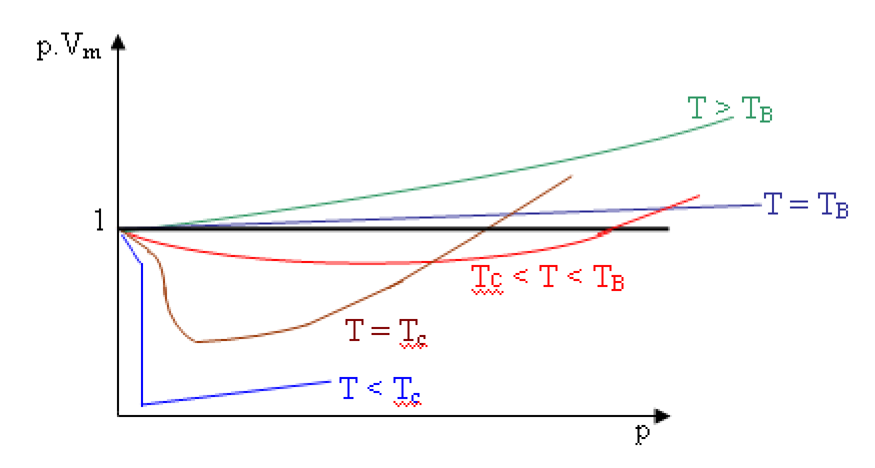


Fig. 4.5: *Comportamiento de Z como función de la presión a distintas temperaturas.*

4.4 Parámetros del estado crítico. Ley del diámetro rectilíneo. Ley de los estados correspondientes

Las magnitudes del estado crítico se evalúan a partir del **comportamiento experimental de las interfases entre el líquido y el vapor.** En el estado crítico, ésta desaparece. La presión y la temperatura donde este fenómeno tiene lugar son la presión y temperatura críticas. En la Tabla 4.1 se muestran los valores correspondientes a distintas sustancias simples.

4.4.1 Características de la isoterma crítica. Punto crítico

Como se indicara previamente, la isoterma crítica presenta en el punto crítico un comportamiento experimental que la caracteriza:

$(\partial p/\partial V_m) = 0$ en el punto crítico (la derivada primera se anula)

$(\partial^2 p/\partial V_m^2) = 0$ (la derivada segunda se anula, indica la existencia de un **punto de inflexión**).

Tabla 4.1: *Parámetros críticos y temperaturas de Boyle de distintos gases*

Gas	P_c/ atm	V_c / ml.mol^{-1}	T_c/K	T_BK	Gas	P_c/atm	V_c / ml.mol^{-1}	T_c/K	T_B/K
He	2,26	57,76	5,21	22,64	Br_2	102,0	135,0	584,0	
Ne	26,86	41,74	44,44	122,1	HCl	81,50	81,0	324,7	
Ar	48,00	75,25	150,7	411,5	BrH	84,0	--	363,0	
Kr	54,27	92,24	209,4	575,0	IH	80,8	--	423,2	
Xe	58,00	118,8	289,8	768,0	CO_2	72,85	94,0	304,2	714,8
H_2	12,8	64,99	33,23	110,0	H_2O	218,3	55,3	647,4	
N_2	33,54	90,10	126,3	327,2	NH_3	111,3	72,5	405,5	
O_2	50,14	78,00	154,8	405,9	CH_4	45,6	98,7	190,6	510,0
F_2	55,00	--	144,0		C_2H_4	50,50	124,0	283,1	
Cl_2	76,1	124,0	417,2		C_2H_6	48,20	148,0	305,4	
					C_6H_6	48,6	260,0	562,7	

Además, las densidades de las fases se vuelven idénticas con lo cual desaparece la interfase líquido-vapor. *La desaparición de esta interfase es la base de los métodos para evaluar las propiedades críticas, como discutiremos más adelante en este capítulo.*

En la Fig. 4.4 se muestra el comportamiento de la densidad de las distintas fases como función de la temperatura y la presión.

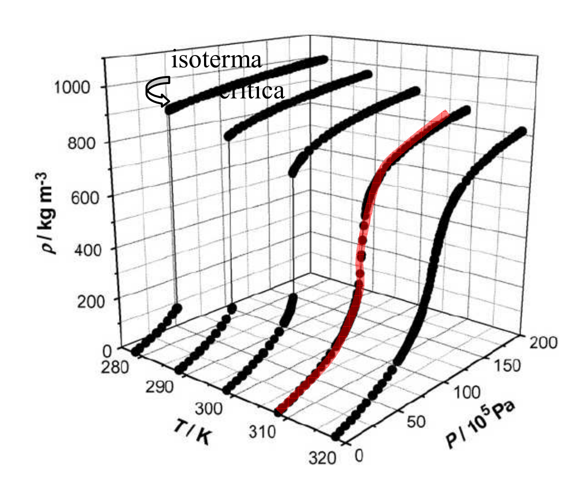


Fig 4.4: *Comportamiento de la densidad con la presión y la temperatura para CO_2.*

Obsérvese que a medida que las condiciones p,V,T se acercan al estado crítico, la discontinuidad entre las densidades de las fases se reduce y en el estado crítico las densidades de las fases se vuelven iguales. Este esquema muestra las condiciones de asociadas con la concavidad de la isoterma crítica en el estado crítico (Fuente: L. Gil, S. F. Otín, J. Muñoz Embid, M. A.Gallardo, S. Blanco, M. Artal, I. Velasco, Journal of Supercritical Fluids 44 (2008) 123-138).

4.4.2 Determinación experimental de los parámetros críticos

Existen distintos tipos de equipos comerciales para medir las temperaturas y presiones críticas.

En general, la medida se basa en comprimir neumáticamente una cierta masa de gas que está contenida en un capilar calibrado volumétricamente y construido de vidrio resistente para tolerar presiones del orden de las 75 atm. Este capilar está contenido en un tubo de plexiglás por el cual circula el líquido termostático desde un termostato para mantenerlo a temperatura constante. El equipo permite realizar medidas a distintas temperaturas. Los cambios en el interior de la cámara pueden observarse visualmente. El sistema está conectado a un manómetro para medir la presión a la que está la sustancia gaseosa. La presión se modifica mediante un volante o manubrio que se comunica a un pistón a través del cual se puede comprimir la masa de gas en el capilar. A temperaturas inferiores a la crítica, al comprimir a temperatura constante se puede medir el cambio de volumen hasta que se forma líquido. El líquido que llena la cámara de compresión suele ser mercurio, pero en otros dispositivos se lo reemplaza por aceites especiales o también aceite de castor. Un esquema estándar de un equipo para este tipo de medidas se muestra en la Fig. 4.5.



Fig. 4.5: *Equipo comercial para la medida de propiedades criticas de sustancias puras.*

Equipo que se muestra en la Fig. 4.5 se emplea para la medida de las propiedades críticas de sustancias puras. Se trata de un equipo comercial de la empresa Phywe Systeme GmbH, modelo 04364-10, para trabajar en el intervalo de temperaturas entre 0 y 55 °C y presiones hasta 50 bar. El volumen de la cámara de compresión puede variarse desde 0 hasta 4 mL, pudiendo registrarse variaciones de 0,05 mL por división.

Se puede apreciar que la cámara de compresión es transparente y está inserta en un sistema refrigerante y válvulas para gases.

4.4.3 Diagramas generalizados de compresibilidad. Predicción del factor de compresibilidad sobre la base de las variables reducidas. Ley de los estados correspondientes

Una regla empírica de mucha utilidad práctica es la denominada "*ley de los estados correspondientes*"**.**

Esta ley se basa en el hecho experimental que resulta de evaluar el factor de compresibilidad crítico $Z_c = p_c.V_{m,c}/RT_c$.

Si se calcula esta magnitud para los gases de la Tabla 4.1, podrá observarse que $$Z_c \cong 0,29 \pm 0,02$$

Conocemos que **Z = p.V$_m$/RT**. Si se multiplica y divide por los parámetros críticos, se obtendrá

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \frac{\frac{p}{p_c} \frac{V_m}{V_{m,c}}}{\frac{T}{T_c}} = Z_c \frac{p_r V_r}{T_r} \qquad \textbf{4.4}$$

donde

$p_r = p/p_c$; $V_r = V/V_c$; $T_r = T/T_c$

A estas magnitudes se las denomina presión, volumen y temperatura reducidas.

Sobre la base de la Ec. 4.4, y admitiendo que Z_c es constante dentro del error experimental, se debe verificar que todas las sustancias que tengan las mismas variables reducidas tendrán el mismo factor de compresibilidad Z. Este es el enunciado de la *ley de los estados correspondientes*.

Si se cumple la predicción empírica basada en la Ec. 4.4, será posible construir diagramas generalizados de compresibilidad, representando Z como función de la presión reducida P/P_C a distintas temperaturas reducidas T/T_C. En la Fig. 4.6 se muestra un diagrama generalizado de compresibilidad.

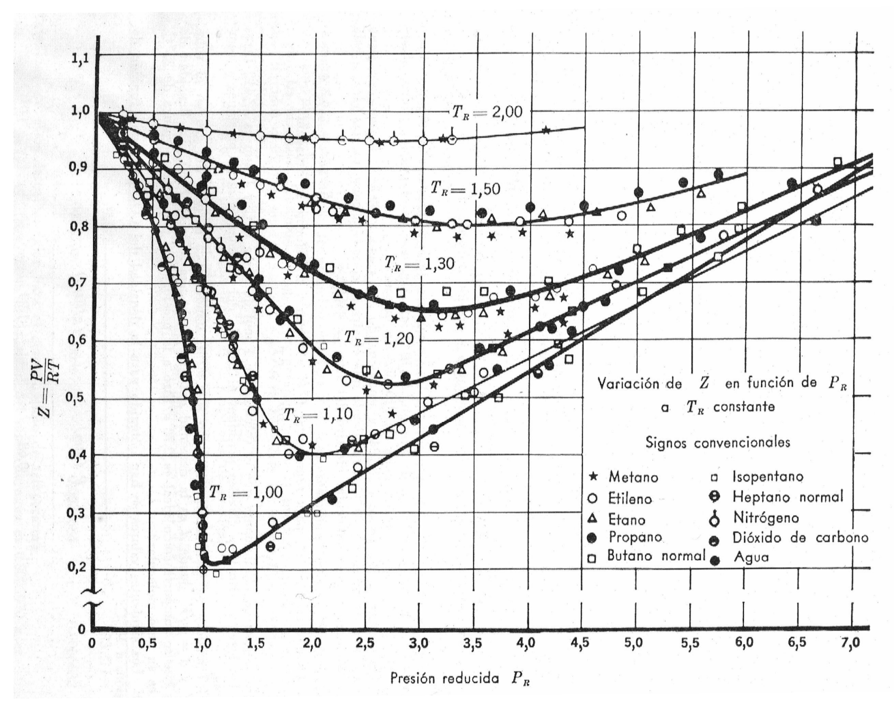


Fig. 4.6: *Este diagrama de compresibilidad generalizado fue adoptado del trabajo de Gouq-Jen Su, Ind. Eng. Chem.,* ***38*** *(1946), 803 (Ver también, G. Barrow, Química Física, Ed. Reverté, 1961).*

Este comportamiento es base para afirmar que existe una **ecuación de estado empírica** del tipo

$$F(p_r, V_r, T_r) = 0 \qquad 4.5$$

Esta relación predice dentro de un error del 15-20% que aquellos gases que se encuentren en las mismas condiciones reducidas deben poseer el mismo factor de compresibilidad Z.

En las Fig. 4.7 se representan diagramas generalizados de compresibilidad para intervalos amplios de presiones y temperaturas reducidas que sustentan la validez de la Ec. 4.5.

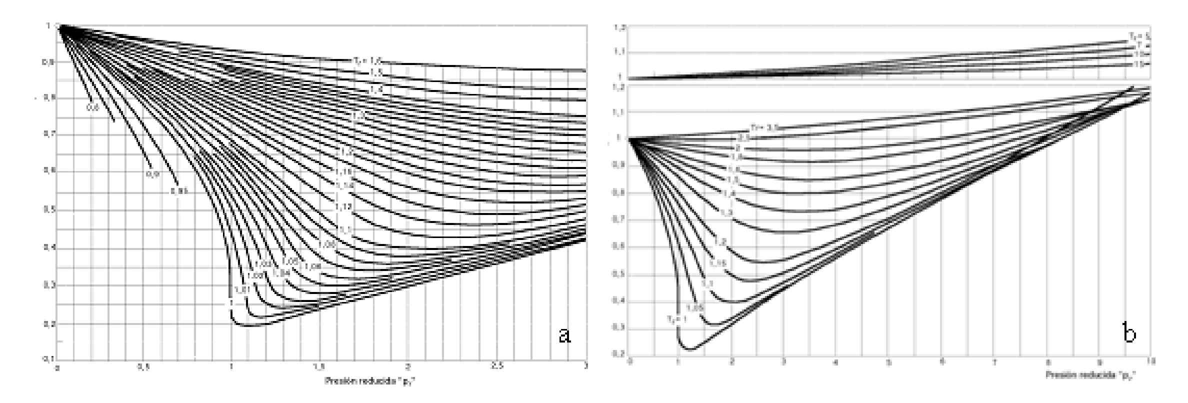


Fig. 4.7: *Diagramas generalizados de compresibilidad* ***(a)*** *$T<T_B$.* ***(b)*** *$T<T_B$ y $T>T_B$.*

En los diagramas generalizados de compresibilidad podemos observar situaciones como la esquematizada en la Fig. 4.7(a), correspondiente a $T<T_B$ donde pueden notarse las discontinuidades a $T<T_C$ correspondientes a condiciones de equilibrio liquido-vapor. Este hecho indica que las presiones de vapor reducidas son las mismas dentro del margen de validez de la ley. En la Fig. 4.7**(b)** es de interés observar que a $T>T_B$, las pendientes al origen crecen con el aumento de T, pero luego pasa por un máximo y a partir de Tr > 5, estas pendientes decrecen. En ambos diagramas puede destacarse que en el intervalo $T_C<T<T_B$ el mínimo se desplaza a presiones reducidas más elevadas, hasta que el mínimo desparece a $T>T_B$. También debe observarse que las pendientes al origen de las rectas tangentes a las curvas de Z vs Pr es la misma para todas las sustancias.

Ejemplo de aplicación

Hallar las presiones, volúmenes molares y temperaturas a las que CO_2 y N_2 se hallan en estado correspondiente a la presión reducida $p_r = 2$ y la $T_r = 1,1$.

El diagrama de compresibilidad generalizado de la Fig. 4.6 permite leer (aproximadamente) que $Z \approx 0,40$. Las presiones serán $p = 2 \cdot p_c$ y las temperaturas $T = 1,1 \cdot T_c$.

Las presiones y temperaturas críticas de estas sustancias se pueden leer de la tabla de propiedades críticas:

(a) CO_2: p_c = 72,85 atm, T_c = 304,2 K. Luego, p = 145,70 atm y T = 334,62 K.

El volumen se calcula directamente a partir de Z. Es decir,

$$V_m = Z \cdot RT/p = 0,40 x 0,08205 x 334,6/145,70 = 0,075 \text{ L.mol}^{-1}$$

(b) N_2: p_c = 33,54 atm, T_c = 126,3 K. Luego, p = 67,08 atm y T = 138,93 K. El volumen, de manera similar a la previa, se calcula directamente a partir de Z. Es decir,

$$V_m = Z \cdot RT/p = 0,40 x 0,08205 x 138,9/67,08 = 0,068 \text{ L.mol}^{-1}.$$

4.4 Ecuaciones del virial

Los resultados *experimentales* para el producto pV_m de los gases reales admite un ajuste como una serie de potencias; ya sea de la presión:

$$pV_m = RT + A_2.p + A_3 p^2 + .. \qquad \textbf{4.6}$$

o del volumen:

$$pV_m = RT + B_2.\frac{1}{V_m} + B_3\left(\frac{1}{V_m}\right)^2 + .. \qquad \textbf{4.7}$$

o de la densidad (δ = N/V)

$$pV_m = RT + C_2\,\delta + C_3\,\delta^2 + \ldots \qquad \textbf{4.8}$$

Nótese que, en todos los casos, el primer coeficiente vale RT. Cualquiera de estas expresiones se llama *desarrollo del Virial*, y los coeficientes de estos desarrollos son conocidos como *coeficientes del Virial*. Estos coeficientes son distintos para los diferentes gases y para cada gas, dependen solamente de su temperatura. En estas ecuaciones, el primer coeficiente del virial es RT.

Como pV_m es una función de estado del sistema, los desarrollos deben ser iguales entre sí a una misma temperatura.

$$pV_m = RT + B_2\frac{1}{V_m} + B_3.\frac{1}{V_m^2} + ... = RT + A_2.p + A_3.p^2 + ... = RT + C_2.\delta + C_3.\delta^2 + ...$$

El factor de compresibilidad Z también admite desarrollos del virial como función de p y como función de $1/V_m$.

$$Z = 1 + B_V\frac{1}{V_m} + C_V.\frac{1}{V_m^2} + ... = 1 + B_p.p + C_p.p^2 + ... \qquad \textbf{4.9}$$

4.4.1 Análisis de los coeficientes del *Virial*. Dependencia con la temperatura de los segundos coeficiente del Virial. Temperatura de Boyle

La pendiente de la recta tangente al origen en cualquiera de los desarrollos previos, se corresponden con los segundos coeficientes del virial. Por ejemplo,

$$\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p}\right)_T = A_2 + 2.A_3.p + ... \qquad \textbf{4.10}$$

El límite de esta derivada cuando se toma en el origen (p→0) permite evaluar los segundos coeficientes del virial de cualquiera de estos desarrollos. El análisis de las derivadas de orden superior permite determinar todos los coeficientes del virial. De esta manera, valen las siguientes relaciones generales

$$\lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p}\right)_T = A_2; \quad \lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial pV_m}{\partial\left(\frac{1}{V_m}\right)}\right)_T = B_2; \quad \lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial pV_m}{\partial \delta}\right)_T = C_2$$

$$\lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = B_p; \quad l.im_{p\to 0}\left(\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{V_m}\right)}\right)_T = B_V \qquad \textbf{4.11}$$

Las pendientes al origen en las isotermas correspondientes a las construcciones de Z vs p, o pV_m vs p (o de $1/V_m$), es la forma experimental de evaluar los segundos coeficientes del virial para cada tipo de desarrollo.

Para cada gas, estos coeficientes solamente dependen de la temperatura y están relacionados entre sí.

Los segundos coeficientes pueden ser negativos, cero o positivos (ver Fig. 4.9). ***A $T<T_B$ y bajas a moderadas presiones, donde $Z<1$, el volumen molar del gas ideal es mayor que el correspondiente al gas real en las mismas condiciones de presión y temperatura. Este comportamiento sugiere que entre las moléculas del gas predominan las fuerzas de atracciones.***

Cuando B_V es negativo, entonces la pendiente de la recta trazada sobre cualquier isoterma cuando $p\rightarrow 0$ en los diagramas de compresibilidad para Z será negativa en cualquiera de las representaciones del comportamiento del gas real.

A altas T, donde las energías cinético-moleculares de las partículas son elevadas, se manifiestan las repulsiones: *B_V se vuelve positivo, entonces la pendiente de la recta tangente en origen será positiva en cualquiera de las representaciones de Z del comportamiento del gas real.*

La T para la cual $B_V = 0$ se llama **temperatura de Boyle**, T_B.

Si consideramos el desarrollo de pV_m para bajas densidades entonces $C_2.\ \delta >> C_3.\ \delta^2 + \ldots$, y se pueden despreciando todos los términos del desarrollo, excepto los dos primeros: $pV = RT + C_2\ \delta$. Cuando $p\rightarrow 0$ la $\delta\rightarrow 0$, y $pV \rightarrow RT$ en ese límite. Es el comportamiento observado a muy bajas presiones como se discutió en un capítulo previo.

Sin embargo, a la T_B, resulta: $pV \cong RT_B$. Esta igualdad se cumple en un amplio intervalo de presiones a la temperatura de Boyle, pero aunque las propiedades que llamamos p,V,T del gas se pueden calcular sobre la base de la ecuación del gas ideal, existen experimentos, tales como la expansión de Joule-Thomson, que ponen en evidencia que el comportamiento general del gas no es coincidente con el esperable por el modelo de gas ideal. Sin embargo, el error en la aplicación de la ecuación del gas ideal es bajo hasta presiones moderadas.

La expresión del virial a la temperatura de Boyle será en general $pV_m = RT_B + A_3p^2 + A_4p^3 + . .$ (Observe la ausencia del segundo coeficiente del virial).

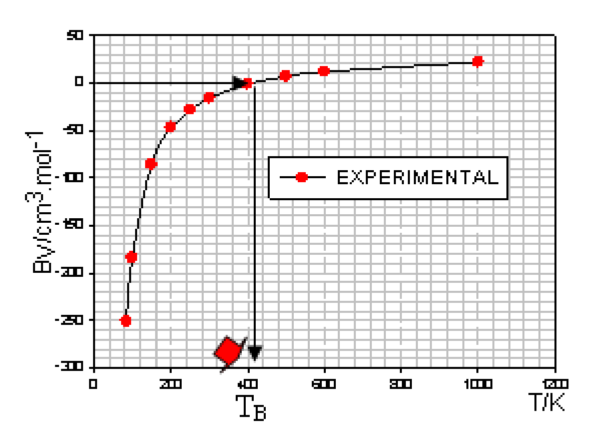


Fig. 4.8: *Representación del comportamiento del segundo coeficiente del virial B_V del gas Ar como función de la temperatura. La temperatura de Boyle T_B, es aquella donde B_V se anula. En el caso de esta sustancia, la T_B= 411,5 K.*

Las temperaturas de Boyle dependen de la naturaleza del gas. En la Tabla 4.2 se listan valores de coeficientes del virial de gases a distintas temperaturas.

En el caso del He, a temperaturas tan bajas como -173,2°C el segundo coeficiente del virial es positivo. Esto se debe a la baja temperatura crítica de esta sustancia. La región donde el segundo coeficiente del virial cambia su signo indica que se encuentra la temperatura de Boyle de la sustancia en cuestión.

Tabla 4.2: *Segundo coeficiente del virial Bv (mL.mol^{-1}) para distintos gases y temperaturas*

Gas	100 K	200 K	373 K	600 K
He	11,4	12,0	11,3	10,4
Ne	-4,8	10,4	12,3	13,8
Ar	-187,0	-21,7	-4,2	11,9
Kr		-62,9	-28,7	2,0
Xe		-153,7	-81,7	-19,6
H_2	-2,5	13,7	15,6	--
N_2	-160,0	-10,5	6,2	21,7
O_2	-197,5	-22,0	-3,7	12,9
CO_2		-149,7	-72,2	-12,4
CH_4		-53,6	-21,2	8,1
aire	-167,3	-13,5	3,4	19,0

Es interesante observar que el segundo coeficiente del virial cumple con la ley de los estados correspondientes. Es decir, si se considera el desarrollo Z = 1 +

$B_V.(1/V) + ...$, donde B_V tiene unidades de volumen, al dividir este coeficiente por el volumen crítico se obtiene el segundo coeficiente del virial reducido. El hecho experimental, es que todos los gases a la misma temperatura reducida presentan dentro de los límites de esa ley el mismo coeficiente del virial reducido. Este se puede inducir del análisis de las pendientes de las rectas tangentes trazadas en el origen sobre los diagramas de compresibilidad generalizados de Z vs p_r.

El comportamiento general del segundo coeficiente del virial reducido $BV/V_{c,m}$ se muestra en la Fig. 4.9,

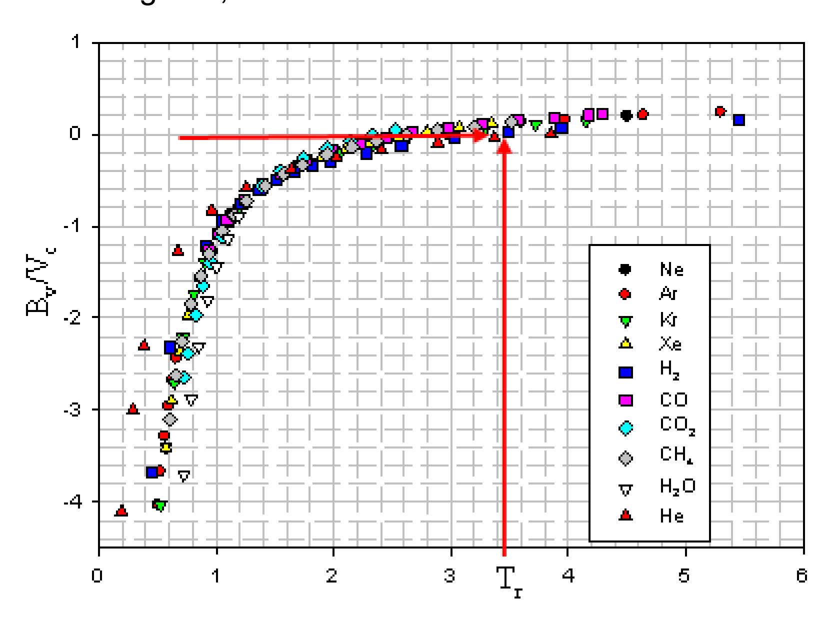


Fig. 4.9: *Segundos coeficientes del virial reducidos para distintos gases como función de la temperatura reducida. Fuente: J.H. Dymond, K.N. Marsh, R.C. Wilhoit and K.C. Wong, Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures, Subvolume A, Virial Coefficients of Pure Gases, M. Frenkel and K.N. Marsh (Ed), Landoldt Börnstein, vol. 21, Springer Verlag, New York, (2002).*

La Fig. 4.9 muestra el comportamiento del segundo coeficiente del virial B_V reducido como función de la temperatura reducida. Se observa que este coeficiente reducido cumple con la ley empírica de los estados correspondientes. Este comportamiento puede inducirse de los diagramas generalizados de compresibilidad (Fig. 4.4 a 4.6), donde la pendiente al origen representa el segundo coeficiente reducido B_{pr}. Es posible observar que la temperatura de Boyle T_B reducida es la misma para todos estos gases: $T_{B,r} \approx 2,7$. Las sustancias polares como el H_2O, o el He, se apartan de la ley de los estados correspondientes.

El comportamiento que se muestra en la Fig. 4.9 permite construir expresiones generalizadas para los desarrollos del virial.

Si se escribe $Z = 1 + B_V \dfrac{1}{V_m} + C_V \cdot \dfrac{1}{V_m^2} + ...$ y en esta expresión se introduce el volumen reducido $V_r=V_m/V_C$, entonces $Z = 1 + \dfrac{B_V}{V_C}\dfrac{1}{V_r} + \dfrac{C_V}{V_C^2} \cdot \dfrac{1}{V_r^2} + ...$

Los coeficientes del virial divididos por los volúmenes críticos son los *coeficientes del virial reducido* $B_{V,r}$, $C_{V,r}$, etc. Así se obtiene un desarrollo de Z en términos de los volúmenes reducidos, esto es, $Z = 1 + B_{V,r} \dfrac{1}{V_r} + C_{V,r} \cdot \dfrac{1}{V_r^2} + ...$

Para que distintos gases en estado reducido presenten el mismo factor de compresibilidad, se debe cumplir también que sus respectivos coeficientes del virial reducidos sean los mismos en esas condiciones, tal como se muestra en la Fig. 4.9.

Un análisis similar vale para los desarrollos de Z en función de la presión reducida. En efecto, si se escribe $Z = 1 + B_p p + C_p p^2 + ...$ y se introduce la presión reducida, se obtiene la siguiente relación $Z = 1 + \left(B_p p_c\right) p_r + \left(C_p p_c^2\right) p_r^2 + ...$, donde los términos entre paréntesis corresponden a los coeficientes del virial reducidos, que llamaremos $B_{pr}=B_p.p_C$, $C_{pr}=C_p.p_C^2$, etc. De esta manera, las curvas de Z vs la presión reducida que se muestran en las Fig. 4.4 y Fig. 4.5 permiten evaluar los coeficientes del virial reducidos a cada temperatura reducida para estimar los coeficientes B_p correspondientes a cada sustancia.

4.4.2 Relaciones entre los segundos coeficientes del virial

Consideremos los desarrollos en Z, tanto en p como en $1/V_m$.

$$Z = 1 + B_V \frac{1}{V_m} + C_V \cdot \frac{1}{V_m^2} + ... = 1 + B_p . p + C_p . p^2 + ...$$

La igualdad de ambos desarrollos (recordemos que se ajusta la misma propiedad, pero con variables distintas) a la misma temperatura T, permite realizar el siguiente análisis, que conduce a las relaciones buscadas entre B_V y B_p. Para ello reordenemos las igualdades precedentes

$$B_V \frac{1}{V_m} - B_p.p = C_p.p^2 - C_V.\frac{1}{V_m^2} + ...$$

Tomando factor común p, p^2,… etc. en cada término

$$\left(B_V \frac{1}{pV_m} - B_p\right).p = \left(C_p - C_V.\frac{1}{p^2V_m^2}\right)p^2 + ...$$

Dividiendo por p las igualdades e introduciendo Z = pV_m/RT para reemplazar el término pV_m se obtiene

$$\left(B_V \frac{1}{ZRT} - B_p\right) = \left(C_p - C_V.\frac{1}{Z^2RT^2}\right)p + ...$$

Recordando que en el límite de bajas presiones, Z → 1, de modo que se debe cumplir

$$\frac{lím}{p \to 0}\left(B_V \frac{1}{ZRT} - B_p\right) = \frac{lím}{p \to 0}\left(C_p - C_V.\frac{1}{Z^2RT^2}\right)p + ... = 0$$

De aquí, se establece que

$$B_p = \frac{B_V}{RT} \quad \textbf{4.12}$$

Multiplicando por RT las expresiones en Z en el desarrollo de potencias en la presión se obtiene:

$$RT.Z = pV_m = RT + RTB_p.p + RTC_p.p^2 + ... = RT + A_2.p + A_3.p^2 + ...$$

Comparando

$$RTB_p = B_V = A_2 \quad \textbf{4.13}$$

Esta igualdad muestra que las pendientes al origen de los desarrollos de Z vs 1/V_m o del producto p·V_m son iguales.

Además, si se multiplica y divide por T_c y P_c la expresión $RTB_p = B_V = A_2$ y se reordena,

$$\frac{RT_c}{p_c}\frac{T}{T_c}B_p.p_c = \frac{V_{m,c}}{Z_c}T_r(B_p.p_c) = B_V = A_2 \Rightarrow B_{p,r} = (B_p.p_c) = \frac{Z_c}{T_r}\frac{B_V}{V_{m,c}} \Rightarrow B_{p,r} = \frac{Z_c}{T_r}B_{V,r}$$

Como Z_c es aproximadamente constante dentro del error experimental, y los segundos coeficientes del virial reducido $B_{V,r}$ a la misma temperatura reducida

son similares, es de esperar que las pendientes al origen en el diagrama generalizado de compresibilidad sean los mismos, tal como se observa en la Fig. 4.6 y 4.7.

La relación entre C_V y C_p de estos desarrollos se obtiene realizando un análisis similar al empleado para B_p y B_V. En efecto, puede demostrase que

$$C_p = \frac{C_V}{(RT)^2} - \left(\frac{B_V}{RT}\right)^2 \qquad \textbf{4.14}$$

En la Tabla 4.3 se muestran los valores de distintos coeficientes del virial a distintas temperaturas correspondientes a los desarrollos de Z para el gas metano.

Tabla 4.3: *Coeficientes del virial para el gas metano a distintas temperaturas*

t/°C	0	25	50	100	150	200	250	300	350
$10^2 \cdot B_v$	-5,34	-4,28	-3,42	-2,1	-1,11	-0,42	0,149	0,598	0,97
$10^3 . C_v$	2,39	2,1	2,15	1,834	1,64	1,542	1,42	1,36	1,33
$10^5 . D_v$	26	15	1,3	2,7	3,5	4,3	5,2	5,7	5,9
$10^6 . C_p$	----	0,45	----	1,486	----	1,252	0,993	----	----
$10^9 \cdot D_p$	30	18	8,2	4,3	2,1	1,03	0,58	0,32	0,17

Las unidades son: B_v/L mol^{-1}, C_v/L^{2}mol^{-2}, D_v/L^{3}mol^{-3}, C_p/atm^{-2}, D_p/atm^{-3}.

Ejercicio: Evaluar los coeficientes B_p y los C_p 150°C. Estimar la temperatura de Boyle para esta sustancia.

Estos cálculos pueden realizarse aplicando las Ec. 4.12 y 4.14. Así, a la temperatura indicada,

$$B_p = \frac{-1{,}11\times 10^{-2}\, L.mol^{-1}}{0{,}08205\, L \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 423{,}2\ K} = -3{,}197\times 10^{-4}\, atm^{-1}$$

$$C_p = \frac{2{,}39\times 10^{-3}\, L^2 \cdot mol^{-2}}{\left(0{,}08205 L \cdot atm \cdot K^{-1} mol^{-1} \times 423{,}2\ K\right)^2} - \left(\frac{-1{,}11\times 10^{-2}\, L \cdot mol}{0{,}08205 L \cdot atm \cdot K^{-1} mol^{-1} \times 423{,}2\ K}\right)^2 = 1{,}88\times 10^{-6}\, atm^{-2}$$

4.4.3 Estados correspondientes en la región líquido-vapor

En general, definiendo adecuadamente las variables reducidas, se observa que

numerosas propiedades de los gases y de líquidos cumplen con la ley de los estados correspondientes.

En un diagrama p-V para un gas real se observa que a medida que se disminuye la temperatura la aplicación de la ley de Boyle conduce a errores para estimar las propiedades p, V, T del gas. Como ya se ha visto, la isoterma crítica presenta un punto de inflexión en las condiciones críticas. La temperatura crítica, el volumen crítico, V_c y presión crítica, p_c son características de cada gas, tal como se aprecia en la Tabla 4.1.

Cuando se comprime un gas a T< T_c se puede observar el fenómeno de condensación, el que existe en un intervalos definidos de presión y volumen para cada sustancia (ver Figuras 1.4 a 1.7).

Se puede construir la envolvente a través de los volúmenes molares del vapor y del líquido saturado que encierra la región donde se puede observar la existencia de equilibrio entre un líquido y su vapor.

Un hecho interesante, es que las densidades de los líquidos y vapores saturados en equilibrio (llamados densidades ortobáricas), cumplen también con la ley de los estados correspondientes, tal como se puede apreciar en la siguiente figura.

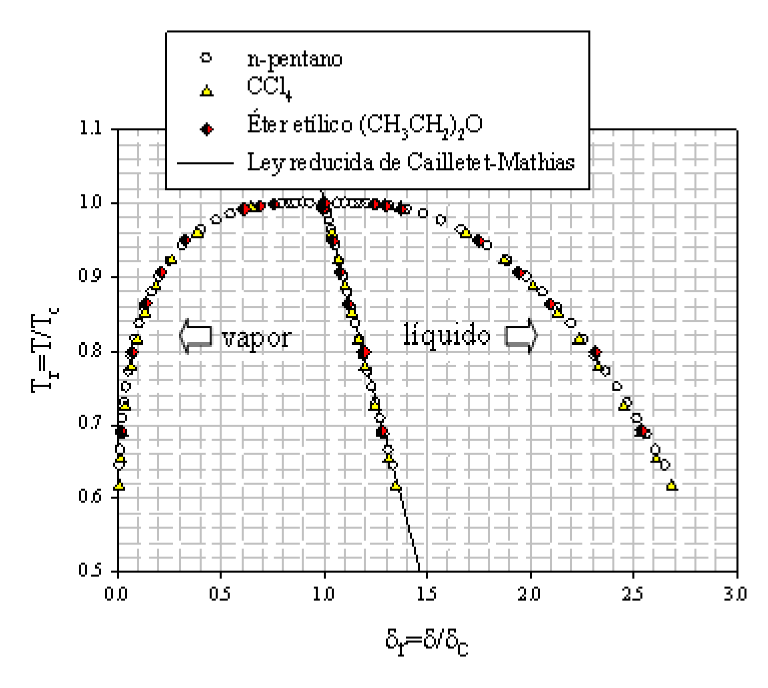


Fig. 4.10: *Representación del comportamiento de las densidades reducidas $\delta_r=\delta/\delta_C$ del líquido y del vapor en equilibrio a sus respectivas presiones de vapor como función de la temperatura reducida.*

La Fig. 4.10 permite observar que estas sustancias satisfacen la ley de los estados correspondiente y la ley de Cailletet-Mathias se reduce a una expresión única.

Otro hecho de interés previamente mencionado, es que la presión de vapor reducida es la misma para todas las sustancias a la misma temperatura reducida (Fig. 4.11), y en consecuencia la temperatura de ebullición reducida dentro del margen de error de la ley de los estados correspondientes debe ser aproximadamente constante para muchas sustancias.

Finalmente, el comportamiento observado a $T<T_C$ sugiere que las presiones de vapor reducidas cumplen con la ley, esto es, a igual temperatura reducida, debe esperarse igual presión de vapor reducida dentro del error experimental que posee la ley de los estados correspondientes. Esta tendencia se representa en la Fig. 4.11.

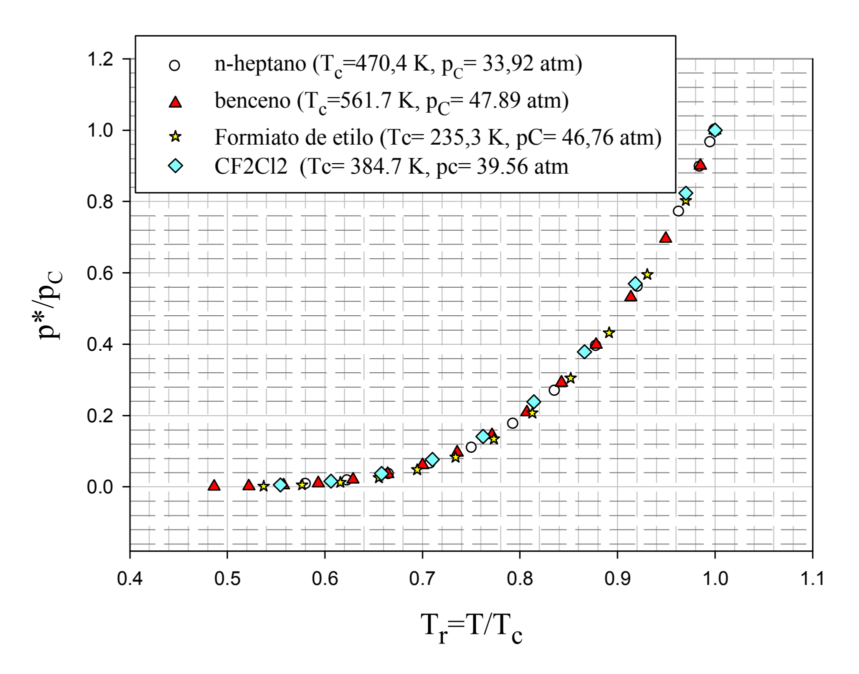


Fig. 4.11: *Comportamiento de la presión de vapor reducida (p^*/p_c) en función de la temperatura reducida. p* es la presión de vapor de la sustancia pura.*
Observar que esta magnitud satisface la ley de los estados correspondientes (Fuente: Physicochemical Constants, J. Timmermans, Elsevier, 1950).

El comportamiento empírico observado es bastante general y esto sugiere que deben existir razones muy básicas que justifiquen su validez.

Esta tendencia es base para la justificación empírica de la regla de Trouton,

que establece que a la temperatura de ebullición normal de líquidos que no se asocian, la entropía de vaporización es aproximadamente constante, y su valor es

$$\Delta_v S_m(T_e^0) = \frac{\Delta_v H_m}{RT_e^0} \approx 10{,}5 \cdot R$$

Siendo R la constante general de los gases

4.5 Modelos de gases reales

4.5.1 Concepto de covolumen

Un hecho experimental muy importante es que los gases reales se vuelven muy difíciles de comprimir cuando la presión aumenta a cualquier temperatura.

Este comportamiento no existe en el modelo de gas ideal, pues estas moléculas no poseen un volumen molecular propio. En efecto, la ecuación del gas ideal permite escribir que

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

Si se incrementa la presión, entonces $\lim_{p \to \infty} V_m = \lim_{p \to \infty} \frac{RT}{p} = 0$

Esta condición no se cumple para ningún gas real o sustancia real.

La existencia de distancias intermoleculares donde las fuerzas de repulsión se vuelven dominantes, permite inferir la existencia de un espacio que puede identificarse con el volumen molecular.

El tratamiento se simplifica si el potencial de interacción sólo depende de la distancia entre las moléculas y no de sus orientaciones relativas (simetría central).

Si se considera un potencial del tipo de Lennard-Jones, la contribución repulsiva es sólo significativa a las distancias que asociaremos como diámetro molecular. En efecto, un intento de interpenetrar dos moléculas requiere energías considerables y, pequeños cambios en la distancia implican un aumento considerable en el valor de la contribución repulsiva. Podemos asociar entonces, que el espacio donde se vuelve extremadamente difícil interpenetrar

un par de moléculas define el volumen molecular.

Por consiguiente, el volumen molecular será una medida indirecta de la existencia de este tipo de potencial, y cuanto más grande sea este volumen, mayor será la distancia a la cual se extiende el potencial repulsivo alrededor de cada partícula.

El potencial repulsivo cambia de manera apreciable frente a pequeños cambios de distancia entre partículas en "íntimo contacto". Una aproximación adecuada consiste en tratar a las moléculas como cuerpos "cuasi-rígidos" o como cuerpos rígidos en el caso de una mayor simplicidad.

Con estas consideraciones, podría trabajarse sobre la base de una aproximación muy simplificada, de manera tal que a altas presiones, el volumen del sistema por mol dependa del tipo de molécula y de la temperatura de trabajo.

$$\frac{lím}{p \to \infty} V_m = f(v_{molecular}, T)$$

Debe esperarse que esta función sea proporcional al volumen molecular.

$$f(v_{molecular}, T) = \xi . v_{molecular}$$

Si este término no es muy sensible a la presión, la ecuación de estado adopta ahora la forma

$$V_m = \frac{RT}{p} + \xi . v_{molecular} \quad \Rightarrow \quad p\left(V_m - \xi . v_{molecular}\right) = RT \qquad \textbf{4.15}$$

La evaluación de la contribución $\xi.v_{molecular}$ está ahora estrechamente relacionado con la forma de las moléculas.

Estas pueden tomar formas variables, pues no es lo mismo la forma esperable para una molécula monoatómica que para una diatómica, triatómica no lineal o de cualquier número de núcleos.

En general, las moléculas pueden tener geometrías muy diversas como consecuencia de la existencia de fuerzas de interacción que deben depender de la orientación relativa entre ellas. Por lo tanto, el concepto de volumen molecular se vuelve difícil de establecer de manera taxativa. Además, un punto importante es que la evaluación del volumen de las moléculas estará asociada a la técnica o método empleada para determinarlo.

4.5.2 Modelo de gas de esferas duras

Si se admite que las moléculas se comportan como esferas rígidas o duras (que es forma simplificada de un potencial de interacción repulsivo de simetría esférica sin atracción) caracterizadas por un radio d, entonces

$$\xi.v_{molecular} = \xi\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 = \xi\frac{1}{6}\pi d^3 \qquad \mathbf{4.16}$$

A este parámetro, que surge de estas consideraciones, cuando se exprese por mol de gas se lo denomina **covolumen. Se lo indica con la letra b por mol de gas.**

Luego,

$$p\left(V_m - b\right) = RT \qquad \mathbf{4.17}$$

Esta es la ecuación de estado de un gas de esferas duras o rígidas. Como el volumen V de un sistema de n moles, $V=n.V_m$, se obtiene, p.(V –n.b) = n.RT.

$$p\left(V - nb\right) = nRT \qquad \mathbf{4.17a}$$

Para la mayoría de los gases, los valores de **b** de sustancias sencillas varían entre 30 y 100 $cm^3.mol^{-1}$

4.5.3 Desarrollo del virial para un gas de esferas duras

Como se indicó, el volumen molecular está implícitamente asociado con la región alrededor de cada molécula a la cual no puede ingresar otra u otras partículas en toda su extensión.

Este comportamiento se debe a que en esa región operan las fuerzas repulsivas originadas en el **efecto repulsivo** que debe existir entre los electrones de cada molécula, o quizás más propiamente, a la repulsión entre estados electrónicos de moléculas distintas en esa región y a distancias del orden del manómetro (1 nm = 10^{-9} = 10^{-8} cm = 1 Ǻ -Angstrom- = 100 pm –picometro = 1.10^{-12} m). Sin embargo, la explicación de estos efectos repulsivos no admite una interpretación clásica.

Sin embargo, el volumen de una molécula será una medida de la región donde operan las fuerzas de repulsión y se asociarán indirectamente entre sí para justificar los comportamientos observados.

La ecuación del gas de esferas duras admite la forma del virial. Veremos dos desarrollos sencillos.

4.5.3a Desarrollo en la forma del producto pV_m

A partir de la ecuación para un mol de gas $p.(V_m\text{-}b)=RT$, se obtiene de manera sencilla

$$pV_m = RT + b.p \qquad \textbf{4.18}$$

Esta es una forma del desarrollo del virial del producto pV_m en serie de potencias de la presión, donde el covolumen es el segundo coeficiente del virial A_2. Este segundo coeficiente es mayor que cero e independiente de la temperatura para este modelo. Este es aproximadamente el valor que se observa en los gases reales a altas temperaturas (superiores a la temperatura de Boyle, donde el segundo coeficiente del virial es siempre positivo) (Ver Fig. 4.7b).

En consecuencia, y sobre la base de este modelo puede inferirse que $(pV_m)_{real}$ debe ser mayor que el valor del producto $(pV_m)_{ideal}$ ***aún a bajas presiones,*** cuando en su comportamiento operen las fuerzas repulsivas en todas las condiciones de temperatura y presión,

4.5.3b Desarrollo en Z

La ecuación del gas de esferas duras puede reescribirse de la siguiente forma

$$p = \frac{RT}{V_m - b} = \frac{RT}{V_m}.\frac{1}{1-\dfrac{b}{V_m}}$$

El factor de compresibilidad Z para este gas toma la forma:

$$Z = \frac{p.V_m}{RT} = \frac{1}{1-\dfrac{b}{V_m}}$$

El álgebra enseña que la suma de la serie geométrica $1 + x + x^2 + x^3 + ... = \dfrac{1}{1-x}$

Esta propiedad puede aplicarse a la expresión en Z si se identifica $x = b/V_m$

En consecuencia

$$\frac{1}{1-\frac{b}{V_m}} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + ...$$

Luego,

$$Z = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + ... \qquad \textbf{4.20}$$

Esta expresión muestra que Z > 1 aún a bajas presiones, y el segundo coeficiente del virial en este desarrollo es positivo (**b**). Este resultado es consistente con el desarrollo previo. Obsérvese que se cumple que los dos segundos coeficientes del virial en estos desarrollos son iguales.

En conclusión, la introducción de las fuerzas de repulsión en forma indirecta a través del volumen molecular, muestra que Z > 1 aún a bajas presiones (es lo que se observa a $T > T_B$).

El comportamiento de los gases a presiones mayores, donde el gas es difícil de comprimir y su densidad es elevada (del orden de las observadas en fases condensadas), está también relacionado con la presencia del volumen molecular. Cuando esto ocurre, el peso del término $(b/V_m)^2$ es mucho mayor que b/V_m.

Finalmente, si se reordena la Ec. 4.17 dividiendo por RT, se obtiene el desarrollo de Z como función de p,

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{RT}p \qquad \textbf{4.21}$$

Si se observa la Fig. 4.17b a T_r>5, podrá apreciarse que esta relación sencilla justifica que al aumentar la temperatura, la pendiente decrece.

4.6 Concepto de presión interna. La importancia de las fuerzas de atracción en la descripción del comportamiento p,V,T de los gases reales

La introducción del volumen molecular no permite explicar los comportamientos a temperaturas inferiores a la de Boyle y menos la existencia del estado crítico. Tampoco predice la existencia de la temperatura de Boyle.

En el modelo del gas de esferas duras no se tuvieron presente la presencia de fuerzas de atracción sobre el comportamiento del gas.

Cuando hay presentes fuerzas que operan a distancias superiores a sus "tamaños moleculares", la dinámica del movimiento de partículas se ve afectada. Esto se comprende sobre la base del potencial de Lennard-Jones, que como vimos contiene dos contribuciones, una repulsiva que actúa a distancias del "radio" molecular y otra atractiva que se extiende a distancias de varios "diámetros" moleculares.

A diferencia de las moléculas de gas ideal, las trayectorias de las partículas que se atraen dejan de ser rectilíneas y, de las nociones básicas de mecánica, la energía cinética pueden intercambiarse en energía potencial, siempre que no se viole el principio de conservación de la energía. Debe esperarse que los choques entre moléculas ocurran también a distancias de íntimo contacto entre las partículas y que esta colisión afecte también las trayectorias de las moléculas.

La mecánica muestra que la magnitud de las desviaciones de las trayectorias (a menos que ocurra una colisión o choque intermolecular), depende de las energías cinéticas de las partículas participantes. A menor energía cinética inicial entre un par de partículas, mayor será la desviación de las trayectorias rectilíneas por la presencia de las fuerzas de atracción (el caso extremo es el choque directo, pero pone en evidencia la repulsión).

En el seno del gas, puede esperarse que cada partícula esté comprometida en interacciones con otras similares y a distintas distancias, por lo que podríamos imaginar que cada una de ellas "está sometida a una distribución isotrópica de fuerzas".

Esta distribución "isotrópica" de fuerzas se afecta cuando las partículas alcanzan las paredes del recipiente, y como consecuencia aparece una fuerza neta hacia el interior del seno del gas que tiende a "frenar" a la molécula. Si la velocidad disminuye al alcanzar la superficie o pared, entonces la cantidad de movimiento que se transfiere contra las paredes del recipiente medida en unidad de área y tiempo en promedio, será menor que la que debería observarse si estas fuerzas no existiesen. Como consecuencia de ello, la

presión de un gas real, en condiciones de igual temperatura y densidad que un gas ideal, debe ser levemente menor.

Esta idea es base para considerar el peso de las fuerzas de atracción en la dinámica de los choques contra las paredes. Nuestro análisis será cualitativo pero se funda en esta noción.

La diferencia entre la presión del gas real, p, y la del gas ideal, p_{ideal} o presión cinética $p_{cinética}$, se reconoce bajo el nombre de presión interna (π).De esta forma

$$p_{ideal} = p + \pi$$

El problema es hallar formas de describir la presión interna de manera razonable. La termodinámica nos dará más adelante las herramientas para conocer la forma en que esta presión interna depende de las condiciones p,V,T del sistema, tanto en fase gaseosa, como líquida o sólida. El concepto de presión interna, resultante del efecto de la existencia de fuerzas de interacción intermolecular es general.

Un criterio que se empleará en otros casos, está relacionado con la forma de escribir términos de energía en sistemas reales.

El producto $p.V_m$ es un término que tiene unidades de energía. En el caso de los gases ideales la forma de este término es sencilla (RT por mol), pero sabemos que no es válida para los gases reales en todas las condiciones de presión, temperatura y volumen**.** Además, la existencia de condiciones donde la diferencia en este término energético entre el gas real y el esperado para un hipotético comportamiento ideal no implica que *todas* las propiedades del gas real deban coincidir con las del modelo simplificado.

Un método de trabajo consiste en tratar de mantener las ecuaciones matemáticas que son conocidas para un sistema ideal, como lo es en nuestro caso la ecuación de estado del gas ideal. Todas las diferencias que puedan existir entre los comportamientos se transfieren a grupos de parámetros que se introducen de manera conveniente y que puedan ser evaluados de manera sencilla a partir de medidas experimentales.

Para los gases reales, se buscará mantener la forma sencilla de la ecuación de un gas ideal.

$$p_{ideal}.V_{ideal} = n.RT \qquad \textbf{4.22}$$

En una primera aproximación, se pueden definir los términos de esta ecuación de la siguiente manera:

$$p_{ideal} = p + \pi$$

$$V_{m,ideal} = V_m - b$$

Aquí, p y V_m corresponden a la presión medida experimentalmente para un mol de gas ocupando el volumen V_m a la temperatura T del experimento**.**

Luego, la ecuación buscada debe *respetar* la forma para n =1

$$(p + \pi)(V_m - b) = RT \qquad \textbf{4.23}$$

Todas las diferencias respecto del comportamiento ideal, irán obligatoriamente a parar a los dos parámetros que se introdujeron, π y b.

Además esta ecuación ***debe*** cumplir con una condición experimental muy fuerte. En el límite de bajas presiones, se deben satisfacer estas dos condiciones para que cumpla la ley de Boyle,

$$\text{lím}_{p\to 0} (\pi/p) \to 0 \qquad \textbf{4.24 a}$$

$$\text{lím}_{p\to 0} (b/V_m) \to 0 \qquad \textbf{4.24 b}$$

La segunda condición está asociada con el hecho que en ese límite el volumen que ocupen las moléculas (medido a través del covolumen) se vuelve despreciable frente al volumen total del sistema.

La primera merece alguna consideración adicional. Es posible escribir $\frac{\pi}{p} = \frac{\pi.V_m}{RT}\frac{1}{Z}$. A bajas presiones Z→1, de manera que se debe satisfacer

$$\frac{lím}{p \to 0}\frac{\pi}{p} = \frac{lím}{p \to 0}\frac{\pi.V_m}{RT}\frac{1}{Z} = \frac{1}{RT}\frac{lím}{p \to 0}\pi.V_m = 0$$

Como el producto (πV_m) se anula en ese límite, entonces debe esperarse que la presión interna dependa al menos inversamente del volumen con una potencia superior a la primera. Esto nos indica que la presión interna debe tener una dependencia con el volumen que no es simple.

En general se puede proponer el siguiente tipo de dependencia de la presión interna con el volumen

$$\pi = a_0 + a_1 \frac{1}{V_m} + a_2 \left(\frac{1}{V_m} \right)^2 + a_3 \left(\frac{1}{V_m} \right)^3 + ... \qquad \textbf{4.25}$$

Los coeficientes de este desarrollo en serie dependen de la naturaleza del gas y de la temperatura. Introduciendo este desarrollo en la Ec. 4.23, pero escribiendo

$$pV_m + \pi V_m - pb - \pi V_m = RT \qquad \textbf{4.26}$$

Luego, analizando cada término para el límite de bajas presiones en la Ec. 4.25, resulta que $\lim_{p \to 0} \pi = a_0$, la ecuación 4.25 diverge en el límite en cuestión. Para que esto no ocurra y se cumpla la ley de Boyle, a_0 debe ser idénticamente nulo. Eliminado el término a_0 en la Ec. 4.25, en el límite de bajas presiones la Ec. 4.26 toma la forma $\lim_{p \to 0} (pV_m) + a_1 = RT$. Esta expresión tampoco cumple con la ley de Boyle, ya que el valor límite dependerá de la naturaleza del gas a través de a_1, y como sabemos esto no es lo que se observa. Por lo tanto, también a_1 debe ser nulo. En consecuencia, la Ec. 4.24 se reduce a la siguiente expresión

$$\pi = a_2 \left(\frac{1}{V_m} \right)^2 + a_3 \left(\frac{1}{V_m} \right)^3 + ... \qquad \textbf{4.27}$$

Este comportamiento de la presión interna respeta el comportamiento límite a bajas presiones previsto para los gases reales. Luego, la Ec. 4.23 debe respetar la forma

$$\left(p + a_2 \frac{1}{V_m^2} + a_3 \frac{1}{V_m^3} + ... \right) (V_m - b) = RT \qquad \textbf{4.28}$$

4.7 Ecuación de van der Waals

Es posible plantear un modelo sencillo de un gas real. Para ello introducimos dos ideas: la primera es que si las moléculas se atraen, la presión verdadera, p, debe ser menor que la presión cinética calculada antes para el gas ideal en las mismas condiciones de T y densidad, es decir, $p_{cinética} = p + \pi$. Supondremos que π es proporcional al cuadrado de la densidad, $\pi \propto \rho^2$ o inversamente

proporcional al cuadrado del volumen ($\pi = \frac{a}{V_m^2}$), Esta suposición simplifica considerablemente la Ec. 4.28, y por lo tanto limitará la calidad de la predicción de las propiedades del gas estudiado.

La segunda aproximación consiste en suponer que las moléculas tienen un volumen, que relacionaremos con el covolumen b. Esta es una forma muy cruda de tomar en cuenta las interacciones repulsivas. El volumen accesible al gas ahora estará disminuido en una cantidad b por mol. Con estas dos correcciones reemplazadas en la ecuación de los gases ideales, ésta resulta, para un mol:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \qquad \textbf{4.29}$$

Esta es conocida como la *ecuación de Van der Waals*.

La ecuación de estado para n moles adopta la forma

$$\left(p + n^2\frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad \textbf{4.30}$$

Existen otras ecuaciones de estado que se han propuesto como alternativas a la de van der Waals, pero la Ec. 4.29 o la Ec. 4.30 son la más sencillas, razón por la que analizaremos con mayor detalle.

La ecuación de van der Waals da una descripción razonable del comportamiento de los gases y ha servido de base para proponer ecuaciones más elaboradas, entre las cuales la desarrollada por P. Berthelot ha sido ampliamente usada para describir el comportamiento de vapores y, otra propuesta en 1949, debida al trabajo de O. Redlich y N.S. Kwong (Chemical Review, **44**, 233-244) y sus modificaciones, muy empleada para trabajar con gases reales a altas presiones. Ambas son ecuaciones que se basan en el empleo de dos constantes propias para cada gas y que permiten mantener la forma de la ecuación básica $(p + \pi)(V_m - b) = RT$.

4.7.1 Análisis de la ecuación

Desde el punto de vista matemático, la ecuación de van der Waals es de tercer grado en el volumen. En efecto, si esta ecuación se reordena se obtiene

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

No todas las soluciones de esta ecuación tienen significado físico. Por este motivo, nos detendremos en estudiar las formas de las soluciones para descartar aquellas situaciones que no nos conduzcan a interpretar el comportamiento del gas.

Podemos observar que cuando $V_m \rightarrow b$ por su derecha, $(V_m-b) \rightarrow 0$, la presión tiende a ser cada vez más grande, y la pendiente con la que crece es cada vez más alta, indicando que el sistema se vuelve difícil de comprimir, aún cuando también se incrementa la importancia de las interacciones atractivas ($a/V_m^2 \rightarrow a/b^2$ en ese límite). En consecuencia, las moléculas están suficientemente próximas cuando la densidad es suficientemente alta y estas partículas, por ser esferas duras, están impedidas de ocupar el volumen propio de las otras moléculas. Esto explica cualitativamente la resistencia a disminuir el volumen, y pequeños cambios de volumen requieren cambios significativos en la presión.

Las soluciones para $V_m < b$ carecen de sentido físico, no sólo porque se obtienen valores negativos de presión sino también porque existen soluciones negativas en V.

En la Fig. 4.12 se presentan todas las soluciones gráficas propias de este tipo general de ecuación.

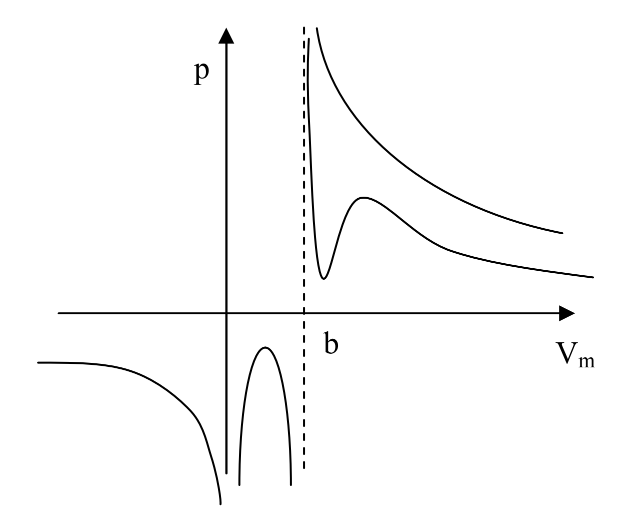


Fig. 4.12: *Comportamiento de una ecuación del tipo propuesto por Van der Waals. Las soluciones que interesarán analizar corresponden a $V_m > b$*

Como puede apreciarse, sólo tiene sentido considerar las soluciones para $V_m > b$.

Por otro lado, la ecuación puede llevarse a su forma cúbica en el volumen:

$$V_m^3 - (b + \frac{RT}{p}).V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{a.b}{p} = 0$$

Como toda ecuación cúbica presenta tres raíces, V_1, V_2 y V_3, para cada condición de presión y temperatura, de manera que se cumpla:

$$(V-V_1).(V-V_2).(V-V_3) = 0$$

Estas raíces quedan agrupadas en tres tipos de soluciones (que analizaremos para $V_m > b$), tal como enseña el Algebra. Los comportamientos pueden observarse en la Fig. 4.13.

Tipo I: una solución real y dos soluciones complejas conjugadas

Tipo II: tres soluciones reales distintas, o como caso límite del tipo I, dos soluciones reales iguales y la tercera distinta (este caso corresponde a la situación donde la componente imaginaria vale cero).

Tipo III: tres soluciones reales iguales

Para entender porqué estas soluciones están presentes en el modelo, consideremos nuevamente la forma gráfica de las soluciones para $V_m > b$,

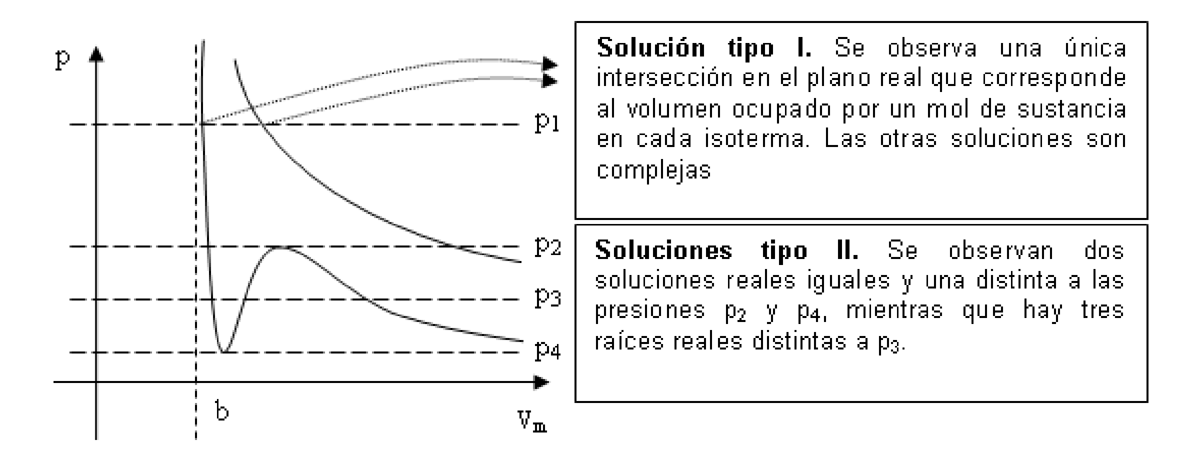


Fig. 4.13: *Análisis de las soluciones de la ecuación de estado del van der Waals para $V_m > b$*

Como se aprecia en el comportamiento calculado según este modelo para el gas, se puede concluir que las tres soluciones reales iguales se dan en el

estado crítico. En la Fig. 4.14 se puede apreciar esta condición para las isotermas del gas CO_2. Este resultado es consistente con las propiedades del estado crítico que se muestra en la Fig. 4.14.

La Fig. 4.14 permite observar que la forma "sigmoidea" de la curva se atenúa cuando la temperatura se acerca a la crítica (304 K). A esta temperatura la isoterma del gas de van der Waals presenta un punto de inflexión y además la pendiente en esas condiciones es cero. Esto implica que el modelo de gas de van der Waals cumple con las condiciones experimentales que se le exigen a la isoterma crítica en el estado crítico. Por consiguiente, esta propiedad puede servir de base para hallar los valores de las constantes a y b del modelo.

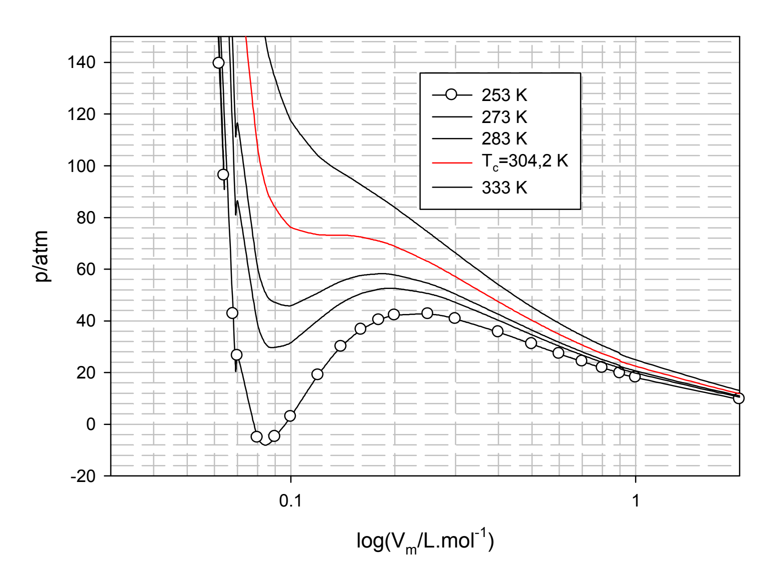


Fig. 4.14: *Diagrama de presión en función del volumen para el dióxido de carbono a distintas temperaturas.*

4.7.2 La ecuación de van der Waals y el estado crítico

A continuación se resumen las características centrales de esta ecuación y se analizará el alcance y la capacidad de predecir cuali- y cuantitativamente el comportamiento de los gases reales, incluyendo cómo puede emplearse para estimar la presión de vapor asociadas con el equilibrio entre estas dos fases por debajo de la temperatura crítica.

1. Las isotermas para las distintas sustancias presentan características similares a distintas temperaturas a las que se muestran para CO_2 en la Fig. 4.14.

2. Aunque el modelo no predice los cambios de estado, permite estimar las presiones de vapor, al comparar el comportamiento experimental de las isotermas de Andrews contra el predicho por el modelo de gas de van der Waals.

En la Fig. 4.15, se esquematiza una isoterma experimental superpuesta con la isotermas calculada sobre la base de modelo de van der Waals. La sigmoidea representa el comportamiento de una única fase en una región donde el sistema presenta dos fases en equilibrio. Esto es así, porque la ecuación en cuestión describe que le ocurre a una masa constante de gas en una única fase, mientras que en esa misma región la masa de vapor cambia en forma continua desde vapor puro a líquido puro.

Para estimar la presión de vapor puede procederse de una forma sencilla. El modelo, como se indicó previamente, se aplica siempre a una sustancia en **una** sola fase.

Experimentalmente existe una presión p_V, en la que coexisten en equilibrio el líquido y el vapor. Imaginemos ahora un ciclo que nos lleve a lo largo del camino a→b→c→d por la sigmoidea, tal como se esquematiza en la Fig. 4.15, y que a la misma temperatura regresemos por a presión constante desde d→a. La suma de ambos procesos es un ciclo isotérmico.

La termodinámica enseña que el rendimiento de un ciclo isotérmico es nulo. Por lo tanto, el trabajo neto definido como $|W_{neto}| = \oint pdV = \int_a^d p.dV + p_v(V_a - V_d)$ debe ser nulo, *pues no se puede obtener trabajo realizando una transformación cíclica empleando una única fuente térmica.* Observando la Fig. 4.15, para que se cumpla que el trabajo neto sea nulo se debe cumplir que área ■ = área □.

La línea d-a, que corresponde a la presión de vapor buscada, debe trazarse para que se satisfaga la condición de rendimiento nulo para un ciclo isotérmico.

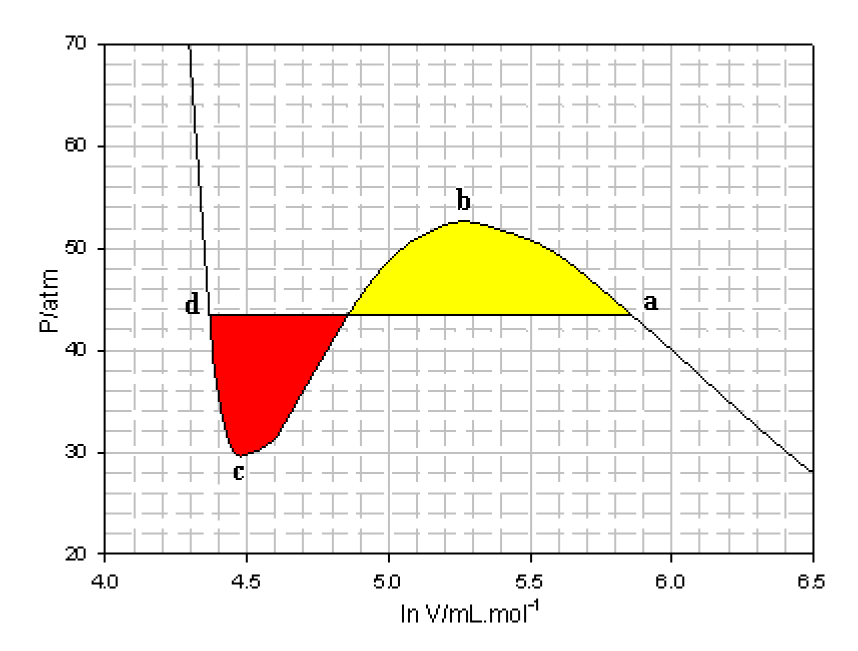


Fig. 4.15: *Estimación de la presión de vapor sobre la base del modelo del gas de van der Waals.*

3. La ecuación de van der Waals predice la existencia de la isoterma crítica, caracterizada por las siguientes propiedades, que son coincidentes con los hechos experimentales:

Las isotermas críticas para este gas cumplen las condiciones ya mencionadas previamente, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{punto\,crítico} = 0$ **y** $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{punto\ crítico} = 0$ **(***punto de inflexión***).**

Estas condiciones permiten calcular las constantes a y b a partir de las constantes críticas. Así, en el punto de inflexión –estado crítico- :

$$\frac{\partial p}{\partial V_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \qquad \text{(la derivada 1ra. se anula)}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} = \frac{2.RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \qquad \text{(la derivada 2da. se anula)}$$

A partir de estas dos ecuaciones y la ecuación de estado, resulta:

$$V_{m,c} = 3.b \qquad p_c = \frac{a}{27.b^2} \qquad T_c = \frac{8.a}{27.R.b} \qquad \textbf{4.31}$$

La información contenida en el estado crítico no sólo nos permite calcular las constantes a y b, sino que debería también ser un procedimiento alternativo para evaluar la constante general de los gases. *Justamente esta es una prueba*

*importante para determinar la capacidad de la ecuación para predecir en forma cuantitativa el comportamiento de los gases reales sobre la base de este modelo***.** Llamemos R_{vdw} al valor que se obtiene sobre la base del modelo, manteniendo el símbolo R para la constante universal.

Reordenando las ecuaciones previas se obtienen las siguientes expresiones para a, b y R en términos de los parámetros críticos:

$$a = 3.p_c V_{m,c}^2 \qquad b = \frac{V_{m,c}}{3} \qquad R_{vdw} = \frac{8.p_c V_{m,c}}{3.T_c} \qquad \textbf{4.32}$$

Es fácil verificar que la constante general de los gases **no** puede calcularse sobre la base del modelo. Ahora $R_{vdw} = \frac{8.p_c V_{m,c}}{3.T_c} = \frac{8}{3} R Z_C$ es aproximadamente un 20-25% menor que el valor experimental de esta constante universal.

En efecto, como experimentalmente se conoce que $Z_c \approx 0{,}288$, el valor R calculada sobre la base del modelo de van der Waals

$$\frac{8 \times 0{,}288}{3.} \times 0{,}08205 \frac{L.atm}{mol.K} = 0{,}063 \frac{L.atm}{mol.K}.$$

Este valor, calculado sobre la base de $\frac{8.p_c V_{m,c}}{3.T_c}$ variaría de sustancia a sustancia y este resultado es inconsistente con el hecho que el valor de R es una constante universal.

Ante esta situación, el modelo de van der Waals presentará limitaciones en su aplicación cuantitativa para describir el comportamiento de los gases reales.

Sin embargo, la ecuación es muy adecuada para interpretar las tendencias que presentan los gases y aún los líquidos, razón por la cual conviene parametrizarla, introduciendo de hecho el valor experimental de la constante general de los gases.

Por lo tanto, el factor de compresibilidad crítico Z_c para el gas de van der Waals toma la forma:

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{R.T_c} = \frac{3}{8} = 0{,}375 \qquad \textbf{4.33}$$

De esta forma, Z_c se transforma en una magnitud que es independiente de la naturaleza del gas pero con un valor superior al experimental. Sin embargo, la parametrización realizada fuerza al modelo a cumplir con la ley de los estados correspondientes.

Ahora debe observarse que al ser Z_c una constante del modelo parametrizado, las variables críticas asociadas con este modelo no son magnitudes independientes entre sí. Por lo tanto**,** una de ellas debe expresarse en función de las otras dos. En este caso, se recomienda que el volumen crítico quede en función de la presión y de la temperatura crítica, esto es, $V_{m,c} = \frac{3}{8}\frac{R.T_c}{p_c}$. Este valor calculado será mayor que el experimental en un 20-25 %.

La condición fuerte que debe satisfacer la ecuación del gas de van der Waals es que en el límite de bajas presiones el modelo se confunde con el ideal (pV_m=RT).

4.7.3 Cálculo de las constantes a y b del modelo

El análisis previo conduce a que Z_C sea constante en el marco del modelo. Luego, en el modelo de van der Waals, de los tres parámetros críticos, uno de ellos sea una función de los otros dos. Debido a los mayores errores en la medida del volumen crítico comparado con las temperaturas y presiones críticas, Vc en el marco de este modelo ya no es una variable independiente.

Como consecuencia de las consideraciones previas, el modelo de van der Waals cumple con la ley de los estados correspondientes y las constantes a y b deben calcularse, reemplazando el volumen crítico en términos de la presión y la temperatura crítica. Así, éstas se reescriben como

$$a = \frac{27}{64}\frac{(R.T_c)^2}{p_c} \qquad b = \frac{RT_c}{8.p_c} \qquad \textbf{4.44}$$

Estas expresiones se usan para calcular los valores que se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: *Constantes a y b de Van der Waals para distintos gases*

Gas	a /atm.L^{-2}.mol^2	b /mL.mol^{-1}	Gas	a /atm.L^{-2}.mol^2	b /mL.mol^{-1}
He	0,03412	23,7	CO_2	3,592	42,67
Ne	0,2107	17,09	SO_2	6,714	56,36
Ar	1,345	32,19	H_2O	5,464	30,49
Kr	2,318	39,78	H_2S	4,431	42,87
Xe	4,194	51,05	NH_3	4,174	37,07
H_2	0,2444	26,61	CH_4	2,253	42,78
N_2	1,390	39,13	C_2H_4	4,471	57,14
O_2	1,360	31,83	C_2H_6	5,489	63,80
Cl_2	6,493	56,22	C_6H_6	18,00	115,4
CO	1,485	39,85			

Ejemplo: Calcule *el volumen crítico* según el modelo de van der Waals para los gases Ne, Kr, O_2 y CO_2 y *compárelos con los experimentales*. Emplee los datos de las presiones y temperaturas críticas que se listan en la Tabla 8.

Ne: p_c=26,86 atm, Tc=44,44 K

$$V_{m,c} = \frac{3}{8}\frac{0{,}08205 \times 44{,}44}{26{,}86} = 0{,}051\ L.mol^{-1} \quad (\exp : 0{,}04174\ \ L.mol^{-1})$$

Kr : p_c=54,27 atm, T_c=209,4 K

$$V_{m,c} = \frac{3}{8}\frac{0{,}08205 \times 209{,}4}{54{,}27} = 0{,}119\ L.mol^{-1} \quad (\exp : 0{,}09224\ \ L.mol^{-1})$$

O_2: p_c=50,14 atm, T_c=154,8 K

$$V_{m,c} = \frac{3}{8}\frac{0{,}08205 \times 154{,}8}{50{,}14} = 0{,}095\ L.mol^{-1} \quad (\exp : 0{,}078\ \ L.mol^{-1})$$

CO_2 : p_c=72.85 atm, Tc=304,2 K

$$V_{m,c} = \frac{3}{8}\frac{0{,}08205 \times 304{,}2}{72{,}85} = 0{,}128\ L.mol^{-1} \quad (\exp : 0{,}094\ \ L.mol^{-1})$$

4.7.4 Ecuación de van der Waals y la ley de los estados correspondientes

La ecuación de van der Waals puede escribirse en términos de las variables reducidas:

$$p_r.p_c = \frac{RT_r.T_c}{(V_r.V_{m,c} - b)} - \frac{a}{(V_r.V_{m,c})^2}$$

Reemplazando p_c ,V_c y T_c en términos de las constantes a y b se obtiene:

$$p_r = \frac{8.T_r}{(3.V - 1)} - \frac{3}{V_r^2} \qquad \textbf{4.45}$$

Esta ecuación no depende de a y b que son característicos de cada gas de manera que todos los gases que presenten las mismas variables reducidas deben poseer el mismo factor de compresibilidad.

4.7.5 El gas de van der Waals y los desarrollos del virial. Temperatura de Boyle en términos del modelo

Ya vimos que la ecuación puede escribirse de la siguiente manera $p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$. Multiplicando por V_m a ambos lados de la ecuación e introduciendo Z:

$$p.V_m = RT.\frac{1}{\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} - \frac{a}{V_m} \qquad Z = \frac{p.V_m}{RT.} = \frac{1}{\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} - \frac{a}{RT}\frac{1}{V_m}$$

Desarrollando $\frac{1}{\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + ...$ y reordenando términos, se obtiene la Ec. 4.46 para el factor de compresibilidad Z en términos de los parámetros del modelo:

$$Z = \frac{p.V_m}{RT.} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + ... \qquad \textbf{4.46}$$

Este desarrollo es equivalente al experimental, que escribimos como

$$Z = 1 + B_V\frac{1}{V_m} + C_V\frac{1}{V_m^2} + D_V\frac{1}{V_m^3} + ...$$

Por comparación, se obtiene la siguiente expresión para cada uno de estos coeficientes del virial:

$$B_V = b - \frac{a}{RT} \qquad C_V = b^2 \qquad D_V = b^3 \quad ...etc \qquad \textbf{4.47}$$

El segundo coeficiente del virial puede ahora ser positivo o negativo, lo que es consistente con la existencia de una temperatura de Boyle para este gas. Luego T_B para un gas de van der Waals se puede calcular como

$$T_B = \frac{a}{R.b} \qquad \textbf{4.48}$$

El comportamiento de B_V para este gas se compara con el hecho experimental, donde se observa un comportamiento en serie de potencias en 1/T, de la forma:

$$B_{V,exp} = c_1 + c_2/T + \ldots.$$

Aunque éste podría constituirse en un método alternativo para calcular las constantes del modelo, el comportamiento de B_V no es tan sencillo, y se prefiere evaluarlas en términos de los parámetros críticos. En la **Fig. 4.16** se muestra el comportamiento de B_V para un gas real y el predicho por el modelo.

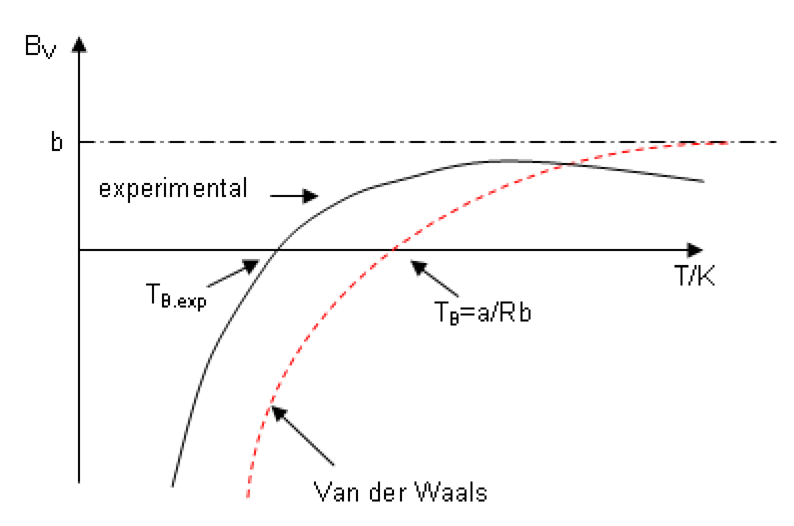


Fig. 4.16: *Comparación entre el comportamiento experimental y el predicho por el modelo de van der Waals.*

Por las mismas razones que obligaron la parametrización del modelo, éste predice una temperatura de Boyle que es aproximadamente un 20-25 % mayor que la experimental.

Además se observa que la temperatura de Boyle y la temperatura crítica son proporcionales. En efecto, es fácil demostrar que $T_B = 27.T_C/8$.

Un resultado interesante, es que el modelo predice para la misma temperatura de Boyle reducida ($T_{B,r} = T_B/T_C$) para todos los gases. Este resultado es consistente con la validez experimental de la ley de los estados

correspondientes, tal como se observa en la Fig. 4.9. El valor predicho es 3,38 mientras que el experimental se halla alrededor de 2,7.

El modelo, por otro lado explica las tendencias que deben observarse para cualquier gas en el intervalo de temperatura $T_C < T < T_B$ por un lado y $T > T_B$ por el otro.

4.7.6 Ejercicios de aplicación

Ejercicio 1:

Hallar una expresión para Z como serie de potencias en la presión.

Deben recordarse las **Ec. 4.12, 4.13** y **4.14**.

$$B_p = \frac{B_V}{RT} = \frac{b - \frac{a}{RT}}{RT} \qquad C_p = \frac{C_V}{(RT)^2} - \left(\frac{B_V}{RT}\right)^2 = \frac{b^2}{(RT)^2} - \left(\frac{b - \frac{a}{RT}}{RT}\right)^2 \qquad \textbf{4.48}$$

Desarrollando el término para C_p,

$$C_p = \frac{b^2}{(RT)^2} - \left(\frac{b^2}{(RT)^2} - \frac{2.a.b}{(RT)^3} + \frac{a^2}{(RT)^4}\right) = \frac{2.a.b}{(RT)^3} - \frac{a^2}{(RT)^4} = \frac{a.b}{(RT)^3}\left(2 - \frac{a}{Rb}\frac{1}{T}\right) = \frac{a.b}{(RT)^3}\left(2 - \frac{T_B}{T}\right)$$

En consecuencia

$$Z = 1 + B_p.p + C_p.p^2 + .. = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{RT}\,p + \frac{a.b}{(RT)^3}\left(2 - \frac{T_B}{T}\right).p^2 + ... \qquad \textbf{4.49}$$

Ejercicio 2:

B_V es una función monótona creciente de la temperatura. Verificar que B_p presenta un máximo al doble de la temperatura de Boyle.

Vimos,

$$B_p = \frac{b - \frac{a}{RT}}{RT} = \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2}$$

Derivando este coeficiente respecto de T, $\frac{\partial B_p}{\partial T} = -\frac{b}{RT^2} + \frac{2a}{RT^3}$

La condición de máximo, conduce a la existencia de una temperatura $T_{máx}$, que está dada por $T_{máx} = \frac{2a}{Rb}$

Ejercicio 3:

Hallar una expresión para el producto $p.V_m$ en función de la presión.

Concentraremos nuestra atención en el desarrollo del producto pV en función de la presión porque será de utilidad en cálculos termodinámicos.

Emplearemos dos métodos, uno de ellos basado en la expresión hallada para Z en función de la presión y la segunda en una aproximación, que además de ser simple, no pierde lo esencial del modelo.

Método 1: Consideremos la expresión previa:

$Z = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{RT}.p + \frac{a.b}{(RT)^3}\left(2 - \frac{T_B}{T}\right).p^2 + ...$ y multipliquemos ambos miembros por RT, recordando que $pV_m=Z.RT$,

$$pV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right).p + \frac{a.b}{(RT)^2}\left(2 - \frac{T_B}{T}\right).p^2 + ...$$

Los coeficientes del virial en este nivel de aproximación son

$$A_2 = b - \frac{a}{RT} \qquad A_3 = \frac{a.b}{(RT)^2}\left(2 - \frac{T_B}{T}\right)$$

Método 2:

Analicemos la expresión que resulta al desarrollar término a término la ecuación de van der Waals,

$$pV_m = RT + b.p - \frac{a}{V_m} + \frac{a.b}{V_m^2}$$

Como Z = pV_m/RT, despejando el volumen y reemplazándolo en la ecuación previa

$$pV_m = RT + b.p - \frac{a}{RT.Z}.p + \frac{a.b}{(RT.Z)^2}.p^2$$

Por simplicidad, aproximaremos a Z≈1. Esta suposición conduce a una expresión simplificada para este producto, que será empleada como una herramienta de trabajo en el capítulo de Termodinámica.

$$pV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p + \frac{a.b}{(RT)^2}.p^2 \qquad \textbf{4.50}$$

La Ec. 4.50 muestra que $A_2=B_V$, cumpliéndose la condición de igualdad entre

los segundos coeficientes del virial correspondientes a los desarrollos estudiados en esta sección.

Las expresiones halladas con estos dos métodos se vuelven similares si la temperatura del gas se halla en el entorno de la temperatura de Boyle, en cuyo caso en la expresión hallada por el método 1, el factor $(2\text{-}T_B/T)\approx 1$.

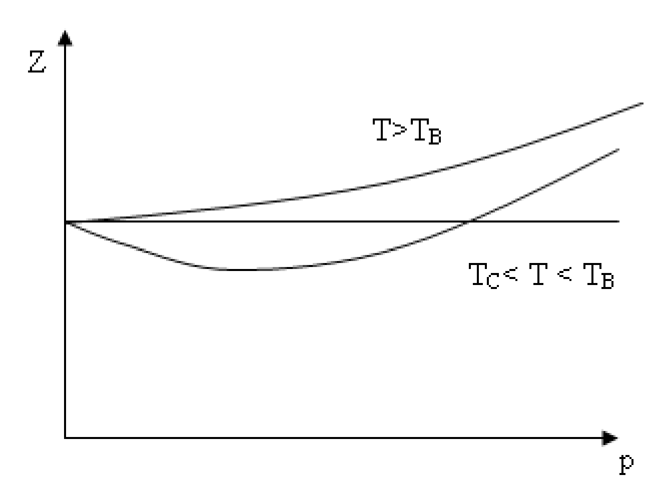


Fig. 4.17: *Comportamiento esperable para un gas de van der Waals a temperaturas mayores que la crítica.*

El modelo explica qué factores intervienen en el comportamiento experimental en las distintas regiones. Así a $T_C<T<T_B$, hay dos regiones bien distinguibles. A presiones bajas o moderadas, las fuerzas de atracción son predominantes ($a/RT > b$) siendo además poco importante el peso del tercer coeficiente del virial, asociado con el volumen molecular, permite explicar la razón de $Z < 1$.

Sin embargo, cuando la presión aumenta, el peso de los efectos de volumen molecular, contenido en el término de b^2/V_m^2, determina que se dificulte la compresibilidad del gas, pues la densidad se vuelve comparable a la de un líquido (1 mol en un volumen del orden o menor que 100 mL), razón por la cual comienzan a incrementarse tanto el factor Z como el producto pV_m. A bajas temperaturas ($T<T_B$), la energía cinética molecular promedio es también lo suficientemente baja como para que el efecto de las fuerzas atractivas sea dominante a bajas presiones.

Debemos recordar que en la constante ***a*** están incluidas indirectamente la energía de interacción atractiva y que kT es a su vez una medida de la energía térmica molecular. Por lo tanto, a/RT describe la relación entre la energía

potencial atractiva y la energía térmica entre pares de moléculas.

Al cambiar la temperatura, no cambia la naturaleza potencial atractivo entre pares de moléculas (que sólo depende de la distancia intermolecular), sino que modifica la velocidad promedio de las moléculas y en consecuencia el tiempo promedio de interacción entre ellas. Al incrementar la temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas aumentará y como consecuencia, el tiempo durante el cual las moléculas interactúan disminuye. Esto conduce a un menor peso del potencial de interacción atractivo en el comportamiento del gas. Esta es la razón por la cual el segundo coeficiente se incrementa, pasando de valores negativos a positivos.

A temperaturas menores que la de Boyle ($b < a/RT$), esta condición se cumple a todas las presiones, pero la razón por la cual Z vuelve a crecer y aún ser mayor que la unidad al aumentar la presión está vinculada con el crecimiento de la densidad de moléculas, y como consecuencia de este proceso, se hace más difícil comprimir el gas.

Por el contrario, cuando $T > T_B$, la energía cinética es lo suficientemente elevada como para que $b > a/RT$.

Por lo tanto, el tiempo de interacción asociado con la atracción disminuye, volviéndose relevante el choque directo entre las partículas. Como el choque involucra la interacción a distancias del tamaño molecular, las fuerzas que operan son ahora las repulsivas, determinando que $Z > 1$, aún a bajas presiones.

A la temperatura de Boyle, el segundo coeficiente del virial se anula, no porque las fuerzas de atracción sean iguales a las de repulsión. La temperatura de Boyle es aquella donde los efectos de estas fuerzas quedan compensados por la energía cinética promedio de las moléculas del gas.

4.8 Ecuación de van der Waals y los estados metaestables de una sustancia pura

En lo que sigue analizaremos con mayor detalle el comportamiento del gas de van der Waals a temperaturas inferiores que la temperatura crítica.

4.8.1 Estados metaestables. Vapores sobreenfriados y líquidos sobrecalentados

Desde el punto de vista experimental, los estados metaestables (tanto para sistemas de un componente o de varios componentes) son termodinámicamente inestables, y si se dan las condiciones evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio incrementado, por ejemplo, el número de fases en equilibrio termodinámico.

La ecuación de van der Waals no predice las transiciones de fases que se observan a temperaturas menores que la crítica para una sustancia pura. Sin embargo, aparecen algunos resultados que permiten explicar por qué existen regiones donde no será experimentalmente posible observar una masa dada de una sustancia en una única fase.

Comparemos el comportamiento experimental por debajo de la temperatura crítica y el que resulta de la aplicación del modelo de van der Waals.

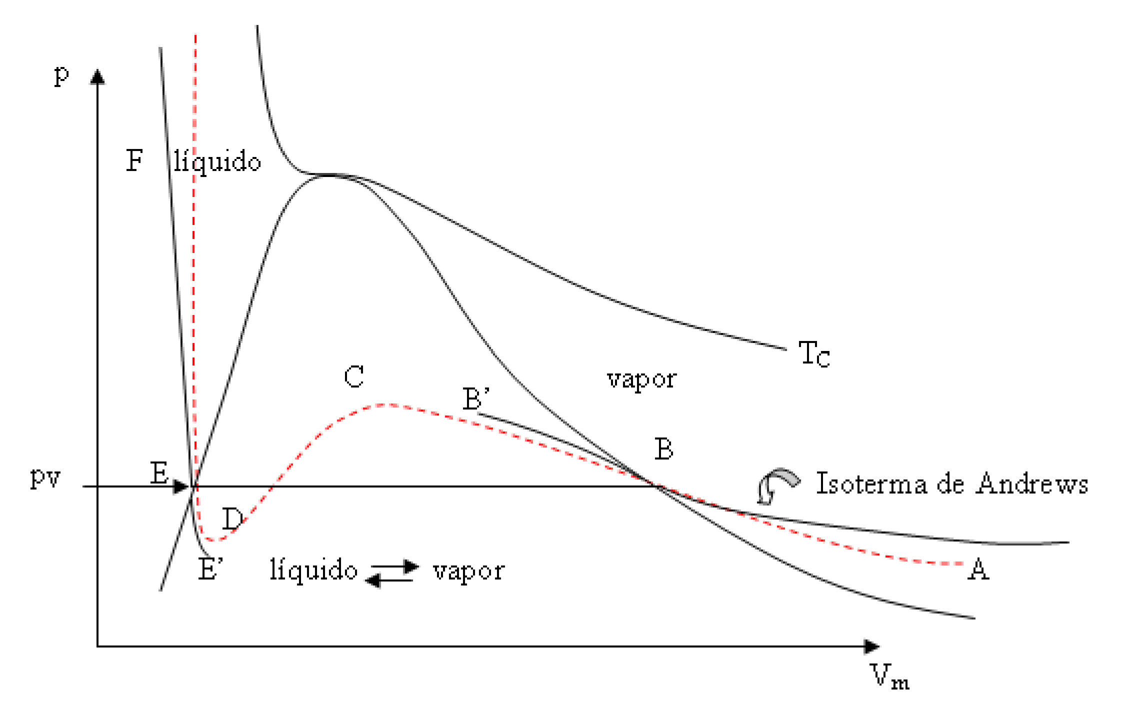


Fig. 4.18: *Comparación entre una isoterma de van der Waals (----) y la de Andrews (——). Las representaciones no están en escala.*

Experimentalmente, sobre la isoterma de Andrews se pueden describir condiciones donde la sustancia está en fase gaseosa hasta alcanzar la presión de vapor (estado B). Luego que todo el vapor se ha condensado en equilibrio con la fase líquida, el sistema está en el estado E. Cualquier aumento de la presión, el proceso va asociado con una pequeña disminución de volumen siguiendo la curva E-F.

Sin embargo, existen condiciones en las que el vapor, habiendo alcanzado el estado B, no condensa. Se puede seguir observando vapor, pero ahora en estado metaestable, hasta alcanzar el estado B' en el que se produce un cambio espontáneo de fase.

Lo mismo ocurre si se descomprime un líquido desde el estado F. Alcanzado el estado E, se puede observar fase líquida pero a una presión menor que la de vapor, correspondiente a condiciones de metaestabilidad de esta fase. Pero cuando se alcanza el estado E' el líquido experimenta un cambio de fase (que puede ser muy peligroso para el operador que trabaja con el sistema en este tipo de estado).

Para observar estos estados, cuando se comprime un vapor desde presiones menores a p_v, en un recipiente limpio, sin imperfecciones en su superficie y/o partículas sólidas de tamaño microscópico en suspensión, se pueden alcanzar presiones superiores a la presión de vapor sin que se forme fase líquida. Este comportamiento está descrito cualitativamente por el tramo BB’ en la figura. Pero ahora, si se dispersan partículas sólidas el sistema se desestabiliza completamente. Si la presión y la temperatura se mantienen constantes, el sistema se comprime bruscamente con formación de fase líquida, pero si el volumen y la temperatura se mantienen constantes, se establece el equilibrio líquido-vapor a la presión p_V. Se dice que el vapor se halla **sobreenfridado**, y los estados descritos por tramos similares a BB’ corresponden a estados ***metaestables de la fase vapor***.

La razón por la cual pueden observarse estos estados radica en el fenómeno de formación de gotas. Cuando las gotas son pequeñas (conformados por racimos de 10-100 moléculas), el conjunto de moléculas no es estable y se

deben dar condiciones para que la energía en exceso que poseen respecto de la fase líquida sea transferida a otras regiones (como podría ser el caso de partículas sólidas en suspensión) o hacia la superficie si ésta presenta imperfecciones (ralladuras por ejemplo). Esta es la razón por la que las gotas tienden a formarse en las superficies de los recipientes con mayor probabilidad que en el seno de la fase gaseosa.

Por el otro lado, si se parte de la fase líquida y se disminuye la presión sobre ésta en un recipiente extremadamente limpio, entonces se observan condiciones donde la sustancia sigue en esa fase por debajo de la presión de vapor del líquido (tramo EE'). Este sistema es otro ejemplo de una fase en condiciones de metaestabilidad. Se dice que el líquido está **sobrecalentado**. Si el sistema se desestabiliza, es posible que el sistema evolucione hacia la fase gaseosa, con una expansión brusca y, obviamente, extremadamente peligrosa. Nuevamente, la explicación es termodinámica y está asociada con la formación de burbujas en el seno de la fase líquida. *La formación de burbujas pequeñas, al igual que las gotas no es un fenómeno espontáneo*. En general las burbujas tienden a formarse en las superficies (como se puede verificar observando el desprendimiento de burbujas al calentar un líquido hasta ebullición o en una botella de agua en la que se ha disuelto CO_2 a presión, como es el caso de las gaseosas comerciales).

Experimentalmente, no se han observado condiciones experimentales en las que pueda observarse la sustancia en una única fase en todo el intervalo de presiones a temperatura constante. Todo intento por comprimir una sustancia más allá de B' por ejemplo desestabiliza el sistema y el sistema evoluciona espontáneamente a condiciones estables como las descriptas previamente. Lo mismo ocurre si se quiere evolucionar más allá de E' con la fase líquida.
Previamente, se explicó como estimar la presión de vapor sobre la base del modelo de gas de van der Waals. Se pueden comparar las condiciones experimentales con las que surgen del análisis del modelo, tal como se esquematiza en la Fig. 4.18.

En este diagrama podemos distinguir varias regiones asociadas con el modelo.

En el tramo A-B de la isoterma de van der Waals, el modelo describe el comportamiento de vapores por debajo de la temperatura de crítica, mientras que el tramo E-F, el modelo permite describir el comportamiento del estado líquido de la sustancia. Esto determina que este modelo sea el primero en avanzar en el estudio de la fase líquida.

El tramo BCD merece una descripción detallada. Ninguno de los estados que recorre esta sigmoidea describe una fase líquida en equilibrio con una fase gaseosa.
El modelo predice que existen condiciones por encima de la presión de vapor en la que podría seguir observándose la fase gaseosa como tal (tramo B-C del gráfico). A su manera, el modelo puede emplearse para justificar la existencia de estados metaestables.

¿Qué es lo que tiene de particular el tramo CD resultante de la ecuación de van der Waals?

Las sustancias tienden a disminuir el volumen cuando la presión aumenta. Esta condición está estrechamente asociada con el coeficiente de compresibilidad β definido como ya hemos visto de la siguiente manera tal que $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \rangle 0$.

Esta condición se cumple en los tramos AB, BB', EF y EE', pero no en el tramo CD, donde este $(\partial V/\partial p)_T < 0$, haciendo negativo al coeficiente de compresibilidad. Como esto no se ha observado bajo ninguna situación en estos sistemas, se puede afirmar que ese tramo corresponde a condiciones de inestabilidad absoluta para una sustancia pura en una única fase. En su lugar, el sistema estará presente en equilibrio líquido-vapor.

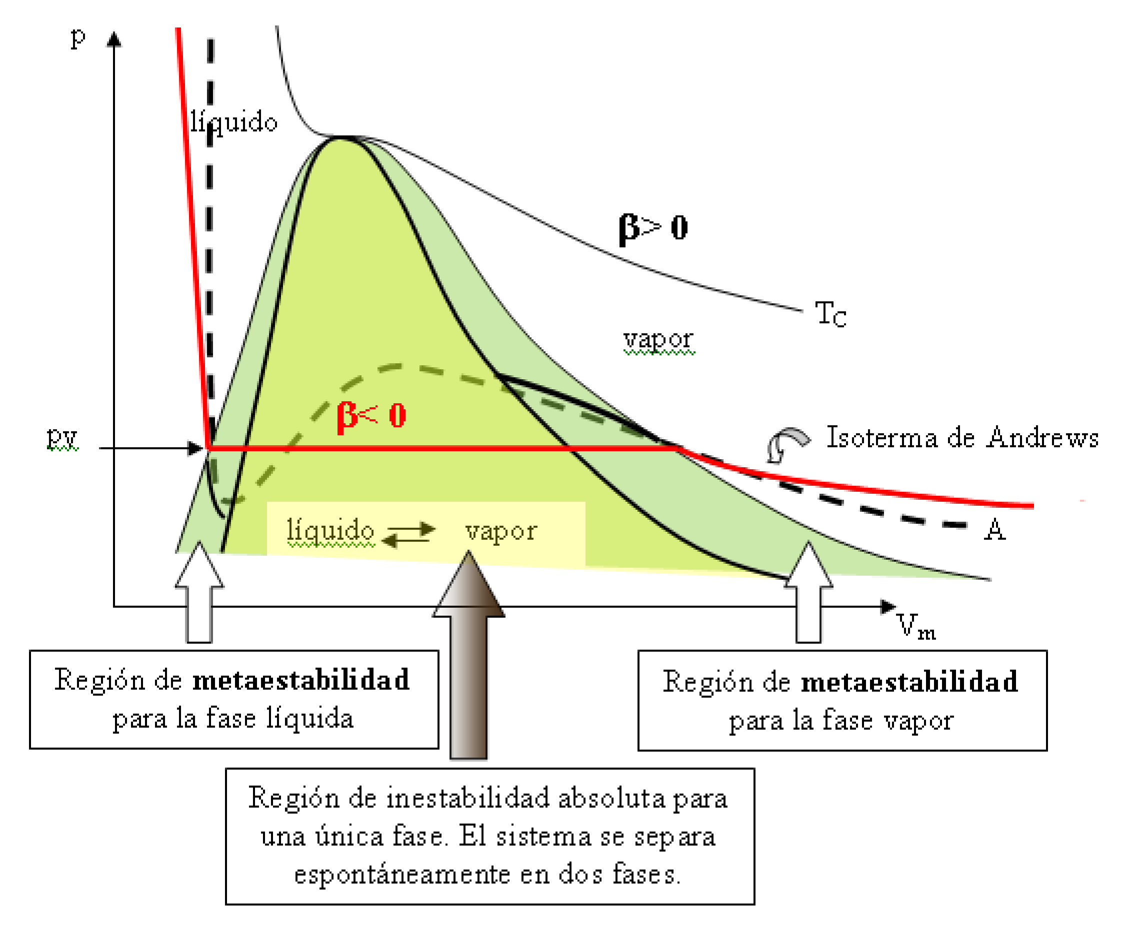


Fig. 4.19: *Análisis de las regiones de estabilidad y metaestabilidad para una sustancia pura y de la región inestabilidad absoluta para una sustancia en una única fase.*

En la Fig. 4.19 se esquematizan las regiones descriptas a partir de las curvas de Andrews y las condiciones límites de metaestabilidad. Las curvas representan las envolventes que pasan a través de estados estables como D y E, así como los límites de los estados metaestables B' y E'.

Por otro lado, además de afirmar que el tramo CD carece de significado físico, de las tres raíces reales que pueden obtenerse de la resolución de la ecuación de van der Waals, sólo podrá asignársele significado físico a las raíces correspondientes a los estados B y E, pero carecerá de significación el que resulte de la intersección de la presión con el tramo CD de ese gráfico.

El comportamiento descrito en la Fig. 4.19, muestra tres regiones en este tipo de diagramas:

- ✓ Aquellos donde el sistema se presente en equilibrio estable **para una única fase (líquido o vapor).**
- ✓ Aquellos donde el sistema presente condiciones de metaestabilidad **para**

una única fase (líquido sobrecalentado o vapor sobreenfridado).

✓ Aquella región, en la cual el modelo predice que $(\partial p/\partial V)_T < 0$, y que no corresponde a ninguna condición que cumpla un sistema en una única fase. **Esta región es de inestabilidad absoluta para un sistema sea en fase gaseosa o fase líquida.** Experimentalmente se observa que el sistema real se separa en dos fases en equilibrio líquido-vapor.

En conclusión, el modelo permite interpretar el comportamiento de los gases reales (y de la región donde la sustancia existe en fase líquida), como debe ser la respuesta de Z vs p, o del segundo coeficiente del virial a distintas temperaturas, así como también la posibilidad de explicar que existen condiciones donde la sustancia no puede observarse en una única fase.

4.8.2 La ecuación de van der Waals y el estado líquido

Esta es la primera ecuación que permite obtener una descripción muy cualitativa del estado líquido. El pasaje del estado gaseoso al líquido implica un cambio muy significativo en la presión interna.

Por ejemplo, si se considera que el volumen molar de la fase líquida oscila entre los 20 -150 $cm^3.mol^{-1}$, entonces es posible estimar la presión interna de algunas sustancias líquidas.

Por ejemplo, en el caso de agua, la constante a = 5,464 $L^2.atm.mol^{-2}$. Si se considera que el volumen molar de esta sustancia es del orden de 20 $cm^3.mol^{-1}$, debería esperarse un valor del orden de $1{,}2x10^4$ atm, mientras que en el caso de una sustancia como el benceno (a = 18 $L^2.atm.mol^{-2}$) , cuyo volumen molar es del orden de 100 $cm^3.mol^{-1}$, debería esperarse un valor del orden de 2000 atm.

Cuando se comparan estos valores con las presiones internas en la fase gaseosa, digamos a 1 atm de presión y temperatura ambiente, las presiones internas en la fase gaseosa deberían ser menores que 0,01 atm.

Estas diferencias en las presiones internas son considerables, y como consecuencia deben observarse nuevos fenómenos en la fase líquida, tal como la existencia de una superficie libre asociada con un volumen propio, tensión superficial, etc.

Además a mayor presión interna en los líquidos, deberá esperarse que la

temperatura de ebullición sea mayor.

Ejercicio de aplicación

El cambio en la presión interna en el pasaje de 1 mol de un líquido a la fase gaseosa, puede estimarse empleando la expresión para la presión interna del modelo del gas de Van der Waals, $\pi=a/V_m^2$.

a.- Estimar el cociente π_L/π_V cuando un mol de agua a 25°C, condensa a su presión de vapor (23 Torr) y, cuando condensa a 100°C. La densidad del agua líquida es 1 g.cm^{-3}. Considerar comportamiento ideal del vapor como aproximación.

La relación entre las presiones internas de la fase liquida y la gaseosa a la misma temperatura y a la presión de vapor correspondiente, se expresa simplemente en términos del cuadrado de los volúmenes molares de las fases. En efecto

$$\frac{\pi_L}{\pi_V} = \frac{a/V_L^2}{1/V_V^2} = \left(\frac{V_V}{V_L}\right)^2$$

A 25° y a 100°C los volúmenes de la fase vapor se pueden estimar sobre la base de la ecuación del gas ideal por simplicidad. Así, a 25°C y 23 Torr, el volumen vale aproximadamente 808 L.mol^{-1}, mientras que a 100°C, este volumen se reduce a 24,5 l.mol^{-1}. La densidad de la fase líquida cambia relativamente poco, de manera que la relación de las presiones internas

$$\frac{\pi_L}{\pi_V} \approx \left(\frac{808}{18x10^{-3}}\right)^2 = 2{,}02x10^9 \quad a \quad 25°C$$

$$\frac{\pi_L}{\pi_V} \approx \left(\frac{24{,}5}{18x10^{-3}}\right)^2 = 1{,}85x10^6 \quad a \quad 100°C$$

La diferencia entre las presiones internas determina la existencia de la interfase líquido-vapor y de las propiedades asociadas con ella. Este simple cálculo muestra que la presión interna de los gases reales es muy pequeña en comparación con la de la fase liquida, pero que la diferencia disminuye

apreciablemente cuando se aumenta la temperatura de equilibrio entre las fases.

(b) Estimar el cociente π_L/π_V empleando las densidades de éter etílico líquido y vapor indicadas en la siguiente tabla:

t/°C	0	10	20	30	50	100	150	190	193,6
δ_L/ g.cm^{-3}	0,7362	0,7243	0,7135	0,7019	0,6764	0,6658	0,5179	0,3663	0,2665
δ_V/ g.cm^{-3}	8,27 x10^{-4}	1,264 x10^{-3}	1,87 x10^{-3}	2,68 x10^{-3}	5,097 x10^{-3}	1,867 x10^{-2}	5,551 x10^{-2}	0,1620	0,2665
p/Torr	184,9	290,8	439,8	---	1276	4885	13262	---	27565

Analizar cómo varía este cociente a medida que el sistema se acerca al estado crítico. Discutir cualitativamente el papel de las fuerzas intermoleculares a medida que aumenta la densidad de la fase gaseosa y disminuye la de la fase líquida. ¿Cuánto valdrá la entalpía de vaporización en el estado crítico?

En la Fig. 4.20 se muestra el comportamiento de este cociente a medida que la temperatura se aproxima a la crítica. En estas condiciones, el cociente se hace unitario, y esto señala que no pueden diferenciarse las fases. La consecuencia inmediata es que en esas condiciones no existe la interfase líquido-vapor, y si el peso de las fuerzas intermoleculares descriptas en la presión interna se vuelve indistinguible, entonces la energía para el pasaje de moléculas de una fase a la otra se anula. Entonces, la entalpía de vaporización se anula en esas condiciones.

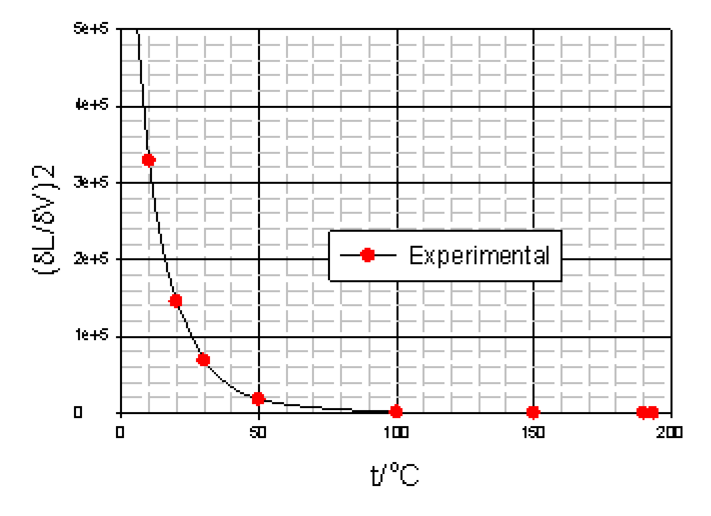


Fig. 4.20: *Comportamiento del cociente de las densidades entre las fases como función de la temperatura. Las constantes críticas se leen en la tabla del problema.*

4.9 Otras ecuaciones de estado

La ecuación de van der Waals es una ecuación sencilla caracterizada por dos constantes que sobre la base de una descripción muy sencilla de los efectos de las fuerzas de interacción (atracción + repulsión) y de la energía cinética molecular, permite explicar el comportamiento general de los gases reales.

A partir de este simple modelo, se han propuestos otras ecuaciones que son meros refinamientos de la anterior y que no introducen una mejor descripción sobre el comportamiento de las sustancias gaseosas, pero pueden mejorar su aplicación en la estimación de las propiedades de presión, volumen y temperatura de las mismas.

Una de las primeras ecuaciones propuestas se debe a D. Berthelot (1827-1907), investigador conocido por sus contribuciones al estudio de propiedades termodinámicas y la cinética química en sus primeros estadíos (D. J. Berthelot, J. Phys., 1899, **8**. 263).

La ecuación de Berthelot para gases tiene la forma matemática de la ecuación de van der Waals, pero admite una dependencia de la presión interna con la temperatura y el volumen. La forma propuesta por este autor para este término correctivo es la siguiente:

$$\pi = \frac{a_B}{T V_m^2} \qquad \textbf{4.51}$$

Aquí, la constante a_B está relacionada con la constante **a** de van der Waals de manera sencilla, esto es, $a_B = a\,T$. La ecuación adopta la forma:

$$\left(p + \frac{a_B}{T V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \qquad \textbf{4.52}$$

La constante b mantiene el mismo significado que en el caso de la ecuación de van der Waals y la hipótesis de Clausius.

Luego, empleando las condiciones del estado crítico, se obtienen las siguientes relaciones para las constantes:

$$a_B = 3\, p_c\, V_{m,c}^2\, T_c \qquad\qquad b = \frac{V_{m,c}}{3}$$

Con estas ecuaciones, el factor de compresibilidad crítico es igual al que predice van der Waals.

Sin embargo, considerando el carácter aproximado de estas ecuaciones, y con el fin de emplearla para describir las propiedades de vapores alejados del punto crítico, en la ecuación de Berthelot se parametrizó el valor de b, de manera que reproduzca al factor de compresibilidad crítico. El valor de b que ajusta esta condición es $b = \frac{V_{m,c}}{4}$.

Con esta modificación, esta ecuación admite un desarrollo del virial simplificado, que en términos de variables reducidas toma la forma:

$$Z = 1 + \left(\frac{1}{128.T_r}\right)\left(1 - \frac{6}{T_r^2}\right).p_r \qquad \textbf{4.53}$$

El factor de compresibilidad crítico vale ahora $Z_C = \frac{9}{32} = 0{,}281$.

Esta ecuación ha sido empleada para corregir propiedades termodinámicas de vapores a su temperatura de ebullición.

Sin embargo, para fines de cálculo analítico, la ecuación que se emplea con mayor frecuencia es la que desarrollaron Redlich y Kwong en 1949, y a partir de la cual surgieron variaciones con éxito variable para los fines prácticos (O. Redlich and J. N. S. Kwong, Chemical Reviews, 1949. **44**, 233 - 244).

La ecuación de Redlich-Kwong toma la forma (para un mol de sustancia)

$$\left(p + \frac{a_{RK}}{\sqrt{T}.V_m(V_m + b)}\right)(V_m - b) = RT \qquad \textbf{4.54}$$

Las constantes a_{RK} y b de esta ecuación quedan definidas en términos de parámetros críticos (T_C y P_C) de la siguiente manera:

$$a_{RK} = 0{,}4275.R^2.T_C^{5/2}/p_C$$

$$b = 0{,}08664.RT_C/p_C$$

El factor de compresibilidad crítico vale Z_C = 1/3.

C. Dieterici, por su parte, propuso una ecuación que no es nada más que llevar a una forma exponencial las expresiones del virial. Es una ecuación interesante desde el punto de vista histórico. En esta ecuación, el factor de compresibilidad Z toma la forma

$$Z = \frac{e^{\left(-\frac{a_D}{V_m RT}\right)}}{1-\frac{b}{V_m}} \qquad \textbf{4.55}$$

Las constantes de esta ecuación toman la forma

$$a_D = \frac{4.R^2 T_c^2}{e^2.p_c} \qquad b = \frac{RT_c}{e^2.p_c} \qquad \textbf{4.56}$$

Por su parte, el factor de compresibilidad crítico Z_C = 0,271 (C. Dieterici, Ann. Phys. Chem. Wiedemanns Ann. (1899) **69**, 685). El segundo coeficiente del virial de este modelo coincide en su forma con el del modelo de gas de van der Waals.

Nota bibliográfica:

***Johan Diderik van der Waals** (Leiden, 1837-Amsterdam, 1923) fue un científico holandés cuyo interés estuvo centrado en la termodinámica, abarcando desde el estudio de fenómenos de capilaridad, gases y propiedades de soluciones de electrolitos. Es actualmente reconocido por su enorme contribución a la teoría termodinámica de los gases, sentando las bases de la aceptación de la teoría cinético-molecular de la materia en el campo de las ciencias en general. Por su trabajo recibió el Premio Nobel de Física en 1910. Es interesante señalar que la aceptación de la naturaleza molecular de la materia no fue inmediata, tanto por falta de convencimiento de su valor como por la resistencia de muchos científicos brillantes a dejar de lado la noción sobre el carácter continuo de la materia tan sólidamente aceptadas promediando el siglo XIX. Las consideraciones implícitas en el trabajo de van der Waals, no eran requeridas en la formulación termodinámica clásica, aunque ya Clausius había considerado la necesidad de corregir el volumen por el efecto que el atribuía al tamaño de las moléculas.*

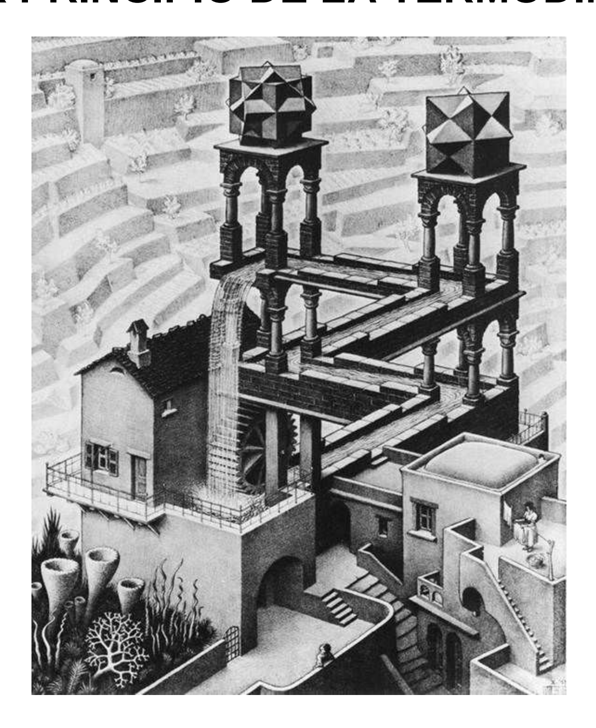
Existe otro aspecto importante del trabajo de van der Waals que se relaciona con la descripción de las fuerzas de atracción intermolecular que hoy lleva su nombre. En efecto, el propuso una ley que rigen estas energías de atracción y que deberían depender de la distancia según la ley $-A/r^6$*, cuya intensidad disminuye a medida que las moléculas se alejan. Esta condición debería ser válida en condiciones de bajas presiones, altos volúmenes y distancia promedio muy superiores a las propias de las moléculas. Es interesante notar que van der Waals nunca supo cual era el origen de las fuerzas que el entrevió para describir el comportamiento de los gases. Asimismo, su ecuación fue la primera que pudo ser empleada para interpretar algunos aspectos de los líquidos.*

*En los fundamentos por los cuales se le otorga el Premio Nobel, se reconoce su contribución "por sus trabajos sobre la ecuación de estado de agregación de los gases y los líquidos". Ahora que aceptamos como un hecho la naturaleza molecular de la materia, podemos valorar el esfuerzo de van der Waals, cuando en sus primeros trabajos realizados en 1873 sobre este tema, se plantease la pregunta **"¿No será, en el fondo, una molécula nada más que una quimera y la teoría molecular una pura construcción del espíritu?**". Esta contribución fue su trabajo de tesis doctoral. Es interesante rescatar que en su discurso al aceptar el Premio, contesta que las moléculas tienen existencia real, y que "**nuestra ignorancia**" no debe apartarnos descripciones más adecuadas de la naturaleza. Su esfuerzo es más notable, cuando el mismo se realizó en un ambiente intelectual, donde la gran mayoría estaba totalmente opuesta a estas formulaciones. Finalmente a van der Waals se debe la formulación de la ley de los estados correspondientes.*

CAPÍTULO 5

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



"Cascada", litografía. W.E. Escher (1961)
Representación de una máquina de movimiento perpetuo que funciona por la caída de agua sobre la rueda de un molino que a su vez impulsa el agua hacia arriba. Este ingenioso dispositivo viola el principio de conservación de la energía en el ciclo, pues el agua en su caída aumenta su energía cinética pero la energía potencial no cambia en un ciclo
(Fuente: wikipedia.org/wiki/Waterfall_(M._C._Escher))

$$\sum_{ciclo} \Delta U = 0$$

Capítulo 5

Termodinámica del equilibrio. Primer principio de la termodinámica

5.1 Introducción

La termodinámica es una de las disciplinas centrales en el campo de la física, de la química, de las ciencias biológicas y de la ingeniería. El estudio termodinámico de los sistemas materiales fundamenta y apoya el desarrollo de la fisicoquímica.

Entre los objetivos generales del estudio de la termodinámica de interés en el campo de la química se pueden mencionar:

- ✓ Expresar los cambios de energía en términos de magnitudes macroscópicas cuando un sistema material experimenta transformaciones químicas y/o físicas
- ✓ Establecer criterios de espontaneidad,
- ✓ Establecer la posición del equilibrio

El análisis termodinámico se aplica a una región del universo que se separa del resto (entorno) por distintos tipos de paredes. Esta región que es objeto de este tipo de estudio se denomina sistema.

Al encarar el estudio de la termodinámica se pueden plantear dos esquemas generales, dependiendo de las herramientas y objetivos que se persiguen. Hay dos tipos de análisis que sobre los cuales se puede desarrollar este estudio. Uno de ellos se sustenta en el análisis de los sistemas a nivel macroscópico y el segundo a nivel microscópico. Los objetivos son los mismos pero la metodología cambia por el tipo de análisis que se aplica:

Macroscópico: Este tipo de enfoque se caracteriza en términos generales porque:

- ✓ No se establecen hipótesis previas sobre la naturaleza de la materia;
- ✓ Se requiere un número reducido de variables para describir los sistemas, las cuales son accesibles a la medida directa y a nuestros sentidos. Entre

ellas se incluyen la presión, la temperatura, el volumen y la masa, principalmente.

Microscópico: Este enfoque es básico para el desarrollo de la *termodinámica estadística.*

Para este tipo de estudio se requiere información molecular; debe trabajarse con un número grande de partículas, por lo que se hace necesario especificar un número mayor de magnitudes. Las magnitudes no siempre son accesibles a nuestros sentidos o pueden medirse.

El enfoque macroscópico no tiene en cuenta la naturaleza cinético-molecular de la materia, a diferencia del tratamiento microscópico de los procesos. El primero produce resultados muy exactos asociado con las transformaciones que experimentan los sistemas materiales, pero tiene la desventaja de no permitir visualizar qué factores determinan el comportamiento y las respuestas observadas a las perturbaciones que se somete a un sistema durante una determinada transformación. Por este motivo, al tratamiento macroscópico lo complementaremos con una visión muy simplificada basada en el comportamiento cinético molecular y de las interacciones intermoleculares presentes entre las partículas que constituyen el sistema en estudio.

El desarrollo de las ideas centrales de la termodinámica se sustenta sobre la base de un conjunto mínimo de principios o leyes que enuncian qué tipos de procesos o resultados no pueden observarse en la naturaleza. Estas son la primera ley, que enunciará y trabajará sobre la condición de la conservación de la energía, la segunda ley, que indicará las limitaciones en balance de cuanta energía en forma de calor puede emplearse para generar algún tipo de trabajo que permita realizar acciones a distancia y que introduce la noción de entropía, y finalmente una tercera ley que expresará un valor límite inferior para la función entropía.

Las leyes de la termodinámica pueden tratarse y fundarse en la física clásica, pero la tercera ley requiere trabajar sobre consideraciones sustentadas en la mecánica cuántica y tratada en el marco de la termodinámica estadística.

5.2 Definiciones básicas

Para desarrollar en forma sistemática las ideas centrales de la termodinámica es necesario introducir un conjunto de nociones básicas que constituirán la base del lenguaje a emplear en estos capítulos.

Desde el punto de vista termodinámico, el estado de un sistema se describirá sobre la base de un conjunto de magnitudes que representan promedios de las variables dinámicas asociadas a cada una de las partículas que constituyen a este sistema material.

En el estudio de los sistemas termodinámicos, las variables que se emplearán para caracterizarlo son magnitudes macroscópicas que se miden en forma directa. Para la temperatura se empleará un instrumento calibrado en la escala del gas ideal, la medida de la presión no presenta inconvenientes empleando un manómetro adecuado y la composición del sistema se puede llevar adelante mediante la aplicación de técnicas analíticas convencionales o modernas.

El volumen del sistema es una magnitud que puede evaluarse directamente, pero muchas veces no se tiene en cuenta la superficie del sistema. Mientras que la relación de superficie del sistema a su volumen sea poco importante, la superficie no será una variable a considerar, pero cuando ésta se invierta, no podrá descartarse y por lo tanto habrá que tenerla en cuenta en el análisis termodinámico cuando el nivel de subdivisión alcance dimensiones nanométricas o inferiores a las micrométricas.

5.2.1 Sistemas, entornos y universo

Cuando se habla de un ***sistema*** se describe la región del universo que es el objeto del estudio termodinámico. El estado del sistema estará caracterizado por las variables de temperatura, presión, volumen, composición, etc.

Por su parte, el ***entorno*** comprende a toda la región que externa al sistema y que se caracteriza solamente por su estado térmico (o temperatura). Los cambios de configuración del sistema no afectan al entorno.

Por su parte, el universo comprende tanto al sistema como al entorno.

5.2.1a Clasificación de los sistemas

Los sistemas pueden ser clasificados de la siguiente manera,

✓ ***Abiertos***: en estos sistemas existe un flujo de energía y materia con su entorno.

✓ ***Cerrados***: son aquellos que no intercambian materia con su entorno. Pueden intercambiar energía bajo la forma de calor y/o trabajo. Un sistema cerrado puede experimentar cambios en su configuración (por ejemplo, en su volumen), y dependiendo de las restricciones externas a las que el mismo se halla sometido, podrá realizar algún tipo de trabajo. Sin embargo, esta posibilidad no exige que exista transferencia de energía bajo la forma de calor. Las paredes del sistema pueden ser diatermas (en las que se establece un contacto térmico con su entorno) o adiabáticas (en las que no puede tener lugar un acoplamiento térmico entre el sistema y su entorno).

✓ ***Aislados***: son aquellos donde el sistema no intercambia ninguna forma de energía ni tampoco materia con su entorno. Un sistema aislado es rígido desde el punto de vista mecánico (con lo que no puede intercambiar energía bajo la forma de trabajo asociado a cambios de volumen, ni ninguna forma de trabajo) y además está separado de su entorno por paredes adiabáticas, impidiendo la transferencia de energía bajo la forma de calor.

Un sistema aislado se constituye en sí mismo en un universo.

5.2.1b Características de los sistemas

Los sistemas en estudio pueden pertenecer a alguna de las siguientes características,

✓ ***Homogéneos***: En este tipo de sistema, las propiedades intensivas son las mismas en todas sus direcciones.

✓ ***Heterogéneos***: Este tipo de sistema está constituido por porciones homogéneas, separadas entre sí por interfases cuya naturaleza, dimensiones y propiedades dependerá de la relación superficie a volumen.

5.2.2 Tipos de procesos

Un sistema experimenta un proceso o transformación termodinámica, si alguna

de las variables macroscópicas que se emplean para describir el estado de equilibrio del sistema (P, T, x, V) sufre alguna modificación. **Los procesos pueden clasificarse como**:

5.2.2a Procesos espontáneos (irreversibles)

Son aquellos procesos que **ocurren en la naturaleza.** En este tipo de proceso el sistema evoluciona a alguna condición de equilibrio compatible con las restricciones a las que está sometido el sistema.

Ejemplos de procesos irreversibles son todas las reacciones químicas que ocurren en un balón, matraz, reactor, o en procesos de difusión de gases, líquidos, mezclas de sustancias.

Así, en las reacciones químicas, los sistemas avanzan hasta alcanzar el equilibrio químico.

En los procesos de mezclas, o ante la existencia de gradientes de concentración, que están asociados con la difusión, o de gradientes de temperatura, presión, etc., el sistema evoluciona hasta que la concentración, temperatura, presión, etc. se vuelven constantes en todas las regiones del sistema.

5.2.2b Procesos artificiales

Son aquellos procesos que alejan al sistema del equilibrio. **No se observan** en la naturaleza.

Por ejemplo, la mezcla de dos líquidos es un proceso espontáneo y puede ser estudiado a presión y temperatura constante.

La destilación fraccionada permite separar las sustancias y el sistema puede retornar a las condiciones de partida.

El proceso "artificial" sería la separación de los líquidos en forma espontánea manteniendo las restricciones que previamente lo llevaron a las condiciones de equilibrio.

5.2.2c Procesos reversibles

Son aquellos procesos que tienen lugar de tal forma que al finalizar el mismo,

tanto el sistema como su entorno pueden ser reintegrados a sus estados iniciales **sin ocasionar ningún cambio permanente en el resto del universo.** En este tipo de proceso, el sistema evoluciona a través de una sucesión de estados de equilibrio.

Los procesos reversibles constituyen el límite entre los procesos espontáneos y los artificiales. Tampoco son procesos que se observarán en la naturaleza, pero son de utilidad para evaluar cambios en las funciones termodinámicas.

5.2.2.d Análisis de estos tipos de procesos

Consideremos el proceso que consiste en transferir una cierta cantidad de moles de la fase líquida a la fase vapor a una cierta temperatura y en condiciones donde el líquido ejerce una presión de vapor p_V.

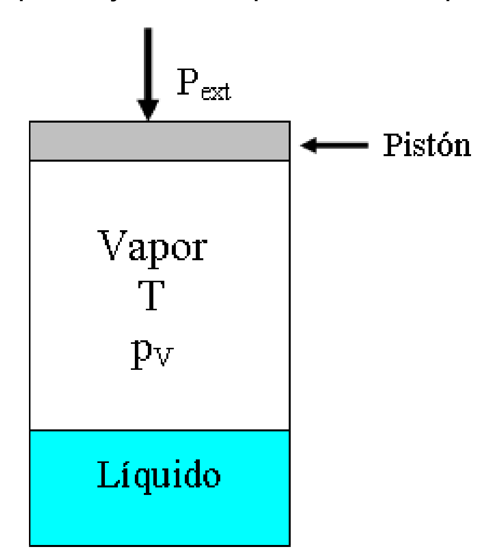


Fig. 5.1: *Análisis de procesos espontáneos, artificiales y reversibles aplicado a la siguiente transformación: n líquido → n vapor*

Existen tres situaciones posibles que se indican en la Fig. 5.1.

Caso 1: $P_{ext} < p_V$
Caso 2: $P_{ext} > p_V$
Caso 3: $P_{ext} = p_V$

Supongamos un pistón móvil que separa el entorno que ejerce una presión P_{ext}, mientras que en el interior del sistema el líquido ejerce una presión de vapor p_V. ***Imaginaremos la transferencia de n moles de la fase líquida al vapor a temperatura constante***. Los tres casos posibles son:

Caso 1: el sistema evoluciona espontáneamente hasta que se detiene el recorrido del pistón por la presencia de topes, lo que puede dejar al sistema en equilibrio líquido vapor interno, en cuyo caso la presión final del sistema difiere de la externa, o bien en fase gaseosa si se evaporase todo el líquido. En este estado el gas ejercerá una presión menor o a lo sumo igual a la externa.
Caso 2: es un **proceso imaginario** que aleja al sistema del equilibrio. El proceso imaginado no puede ocurrir cuando sobre el pistón móvil se ejerce una presión externa mayor que la del equilibrio líquido-vapor.
Caso 3: *el proceso es reversible.* En este caso, el sistema evoluciona a través de una sucesión de estados de equilibrio.

Un sistema que evoluciona reversiblemente lo hace en equilibrio térmico, mecánico, de fases, químico, eléctrico, magnético, etc.

5.3 Condiciones del equilibrio termodinámico

Estas condiciones exigen que el sistema que experimente un proceso reversible deba evolucionar de manera tal que no existan gradientes de temperatura, presión, concentración u otra propiedad intensiva en el sistema. Esto significa que se deben cumplir al menos las siguientes condiciones:
Equilibrio térmico. Durante la transformación el estado térmico (medido por la temperatura) debe ser la misma en todas las partes del sistema y, si existe contacto térmico con el exterior, éste debe ser el mismo.
Equilibrio mecánico: En general, un sistema en equilibrio mecánico no experimenta cambios espontáneos, como podría ocurrir si hay una reacción química, procesos de difusión, cambios bruscos de presión donde la presión del sistema difiere de la del entorno, fluctuaciones de densidad en un sistema homogéneo, etc. En estas condiciones no existen fuerzas que lo desequilibren.
Equilibrio de fases: Las propiedades intensivas dentro de cada fase debe ser la misma, incluyendo su estado térmico.
Equilibrio químico: No deben existir gradientes de concentración o reacciones químicas espontáneas.
Si alguna no se cumple, tampoco se cumplen las otras.

5.4 Concepto de equilibrio térmico. Temperatura. Su medida y escala de temperatura

A menos que el sistema esté aislado, éste estará separado de su entorno por dos tipos de paredes:

✓ **Adiabáticas**: estas paredes impiden el contacto térmico entre el sistema y su entorno, pero puede existir acoplamiento mecánico. Diremos en general que no permiten el flujo de energía bajo la forma de calor, pero sí puede existir algún tipo de trabajo involucrado cuando el sistema experimenta una transformación termodinámica.

✓ **Diatermas**: estas paredes permiten el acoplamiento térmico entre el sistema y el exterior, así como la posibilidad de ejecutar algún tipo de trabajo durante un proceso termodinámico.

Las envolturas diatermas permiten que dos a más cuerpos de hallen en contacto térmico recíproco. Esta condición es fundamental para establecer el criterio de equilibrio térmico (recordar que se deben cumplir las otras condiciones en forma simultánea).

5.4.1 Características del estado térmico. Ley cero de la termodinámica

La experiencia nos enseña que somos sensibles al estado térmico de un sistema. Como concepto a priori, algunas de sus características son las siguientes:

Existe una única forma de acoplamiento térmico,

✓ Si dos sistemas se encuentran en equilibrio térmico recíproco, el conocimiento del estado de uno de ellos requiere un número menor de parámetros independientes,

✓ El equilibrio térmico es transitivo: Si el cuerpo A está en equilibrio térmico con un cuerpo B y éste en equilibrio térmico con un tercer cuerpo C, entonces A y C están en equilibrio térmico recíproco.

El estado térmico de un sistema puede correlacionarse con alguna propiedad que sea sencilla de medir para construir una escala de temperatura. Definida la escala, si la temperatura del cuerpo A es igual a la de un cuerpo B y la de éste igual a la de un cuerpo C, entonces la temperatura del cuerpo A es igual a la

del cuerpo C.

Este carácter transitivo, se conoce como ley cero de la termodinámica.

La definición de una escala de temperatura que sea independiente de la naturaleza de la propiedad que se emplee para su medida es un tema que está sujeto a revisiones constantes mediante convenciones y conferencias internacionales. Repasaremos y ampliaremos este punto.

5.4.2 Escala de temperatura

Históricamente, la escala centígrada fue definida como la centésima parte de la diferencia entre propiedades termométricas resultantes de colocar un termómetro dado en contacto con hielo fundente (0^oC) y con agua de ebullición a su temperatura de fusión normal (100^oC).

Como hemos discutido previamente, la temperatura es proporcional a la energía cinética de traslación promedio de las moléculas de una sustancia como consecuencia de la agitación térmica a la que se encuentran sometidas. La ausencia de movimiento sirve de base para establecer una escala absoluta de temperatura que lleva el nombre de Lord Kelvin (1884). El 0 K será la temperatura correspondiente a la energía térmica más baja posible de átomos y moléculas.

La unidad kelvin se establece sobre la base del coeficiente de expansión de los gases en el límite de presiones tendiendo a cero estrictamente (α = 1/273, $16°C^{-1}$) si los gases empleados se hallan en contacto con un baño térmico a la temperatura del punto triple del agua (condición en la que existen agua sólida, agua líquida y agua vapor en equilibrio).

Las escalas Kelvin y Celsius son lineales, de manera que una variación de 1 K debe coincidir con una variación de 1^oC. En esta escala, el punto de fusión del agua (hielo fundente) se ubica a 273,15 K, lo que indica que la temperatura del hielo fundente se ubica a $t/^oC$ = -0,01 respecto de la temperatura del punto triple.

La temperatura T en la escala Kelvin se define sobre la base de los termómetros de gases, en los que se debe cumplir

$$\lim_{p \to 0} \frac{p_{273,16}}{p_{\theta}} = \frac{273,16}{T} \qquad \textbf{5.1}$$

Si en lugar de emplear un termómetro de gas (a volumen constante) se emplea otro termómetro con una propiedad termométrica X, entonces, se puede definir la temperatura θ(X) tomando como referencia el valor de la propiedad a 273,16 K ($X_{273,16}$), tal como se discutiera previamente (Ec. 2.8).

$$\frac{X_{273,16}}{X} = \frac{273,16}{\theta(X)} \qquad \textbf{2.8}$$

Para cada tipo de termómetro se puede hallar una escala propia en la propiedad basado en la Ec. 5.2 que define la relación entre la propiedad estudiada a la temperatura que se desea medir y el valor de la propiedad a 273,16K. Como puede apreciarse en la Tabla 2.4, donde se han contrastando los valores de θ(X) entre distintos termómetros, se observa que los números que surgen de la aplicación de la Ec. 2.8 sólo coinciden en la temperatura correspondiente al agua en su punto triple. Las diferencias que se observan en la Tabla 2.4 para otros sistemas distintos del agua en su punto triple, radican en la dependencia de proporcionalidad entre la temperatura calculada por la Ec. 2.8. En general, la relación entre la propiedad X y el estado térmico del cuerpo no es lineal. Por este motivo, los termómetros se calibran empleando distintos puntos fijos bien definidos (Tablas 5.1 y 5.2).

5.4.3 Definición y escala de temperatura. 10ma, 13ra, 22da y 24ta Conferencias Internacionales de Pesos y Medidas (1954, 1967/68, 1990 y 2011)

El estado de un sistema evoluciona en forma continua con su estado térmico. Esta condición es base para establecer una escala de temperatura y la construcción de termómetros.

Todo termómetro responderá a los cambios térmicos que experimente un sistema y con el cual se halle en equilibrio térmico recíproco.

En el Capítulo II se discutieron tipos de termómetros y las propiedades

termométricas asociadas. Esta respuesta implica que debe existir alguna propiedad "termométrica" que puede medirse de manera sencilla y sobre la base de la cual puede construirse una escala de temperatura.

En general, se construye una función de referencia $W_r(T_{90})$ que se ajusta empleando tipos de función como las indicadas en la Ec. 5.2a y Ec. 5.2b.

$$T_{90}/273{,}16\,K = B_0 + \sum_{n=1}^{n} B_n \left[\frac{W_r(T_{90})^{1/6} - 0{,}65}{0{,}35} \right]^n \qquad \textbf{5.2a}$$

$$T_{90}/K = 273{,}15\,K = D_0 + \sum_{n=1}^{n} D_n \left[\frac{W_r(T_{90}) - 2{,}4}{1{,}64} \right]^n \qquad \textbf{5.2b}$$

La Ec. 5.2a, con n=15, se emplea en el intervalo de temperatura comprendido entre13, 8033 K y 273,16 K, mientras que la Ec. 5.2b, con n=9, en el intervalo comprendido entre 0°C (=273,15 K) y 961,78°C. Las constantes B_n y D_n se conocen y están indicadas en la literatura especializada (Ver por ejemplo, H. Preston-Thomas, Metrologia, **27**, (1990), 3-10).

Tabla 5.1: *Ejemplos de termómetros adoptados por el BIPM en 1990.*

Intervalo de temperatura/escala T_{90} /K	Termómetro
0,65 y 5	Termómetro de gas. Medida de la presión de vapor de la mezcla isótopos ^{3}He y ^{4}He.
3 y 24,5561 En este intervalo, la temperatura se expresa en términos de la presión según la siguiente ecuación: T_{90}= a+b.p+c.p^2 Los coeficientes se evalúan trabajando con tres puntos fijos: Punto triple del Ne: 24,5561 K, Punto triple del H_2: 13.8033 K Entre 3 y 5 K se emplea un valor determinado de temperatura medidas a partir de la presión de vapor de ^{3}He o ^{4}He.	Se emplea un termómetro de helio calibrado empleando tres puntos fijos y construyendo curvas de calibración para la interpolación en ese intervalo. La no idealidad se corrige considerando los coeficientes del virial correspondientes.
13,8033 y 1234,93 Intervalo: entre el punto triple del H_2 y el punto de solidificación de Ag (961,78 °C). Las interpolaciones trabajan sobre la relación $W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(273{,}16K)$	Termómetros de resistencia de platino calibrados sobre la base de puntos fijos adecuados y ecuaciones de interpolación construidas para este fin.
T ≥ 1234,93 K Las temperaturas de referencia son las temperaturas de solidificación de Ag (1234,93 K), Au (1337,33 K) o Cu (1357,77 K)	Ley de radiación de Planck

Para los intervalos de temperatura mayor que 961,78°C se recurre a la

aplicación de la ley de distribución de Planck. En este caso, la temperatura T_{90} se obtiene mediante la Ec. 5.2c,

$$\frac{L_\lambda(T_{90})}{L_\lambda(T_{90}(X))} = \frac{\exp\left(c_2[\lambda T_{90}(X)]^{-1}\right) - 1}{\exp\left(c_2[\lambda T_{90}]^{-1}\right) - 11} \qquad \textbf{5.2c}$$

En esta expresión cada L_λ corresponde a la densidad de radiación de un cuerpo negro a la longitud de onda λ en el vacío, $T_{90}(X)$ corresponde a uno de los puntos fijos (Ag, Au, Cu) y c_2=0,014388 m.K.

La Ec. 2.8 fue el resultado de discusiones en distintas conferencias internacionales, incluyendo la necesidad de contar con un único punto fijo o temperatura de referencia para construir una escala de temperatura. Ampliaremos esta discusión.

En la 10ma Conferencia Internacional de Pesos y Medidas de 1954 (Resolución 3), define como punto fijo la correspondiente a la del punto triple del agua, cuyo valor es 273,16 K.

Sin embargo, la temperatura del punto triple depende de las cantidades relativas de isótopos de hidrógeno y de oxígeno, siendo la causa de las variaciones observadas al preparar el agua en estas condiciones.

En la 13ra Conferencia Internacional (1967-1968) se modifica la notación de la unidad "grado kelvin, °K, por el símbolo K y se adopta como punto fijo el correspondiente al agua pura con un composición isotópica definida: 0,00015576 moles de deuterio (^{2}H) por mol de ^{1}H, 0,000379 9 moles de ^{17}O por mol de ^{16}O y 0,0020052 mol de ^{18}O por mol de ^{16}O, que es la composición isotópica estándar del agua de océano *"Vienna standard mean ocean water"*.

Sin embargo, debido a las dificultades para preparar muestras de agua de esta composición isotópica, durante la 20ma Conferencia se adopta como base para la definición la unidad kelvin a la constante de Boltzmann. La constante de Boltzmann se conoce con bastante precisión, k= (1,38066504±0,00000024) x10^{-23} J.K^{-1}. El kelvin corresponde a la variación de la temperatura termodinámica que implica un cambio en la energía del sistema igual a 1,38066504x10^{-23} J. **Esta definición, basada en una constante universal que se conoce con mucha precisión, no depende de la naturaleza de ninguna sustancia o modelo, como el del gas ideal.**

En la práctica, como se indicó con la Ec. 2.8, la temperatura en unidades Celsius se expresa como t/°C=T-T_0, donde T_0=273,15 K.

Las unidades kelvin y grado Celsius son unidades adoptadas por la Conferencia de 1989 y por International Temperature Scale de 1990 (ITS-90). La nomenclatura adoptada se indica como t_{90} y T_{90}, de manera que t_{90}/°C=T_{90}/K - 273,15.

En la Conferencia de 1989 se introducen distintos puntos fijos que sirven de base para la calibración de termómetros. Algunos de los estos puntos fijos se indican en la Tabla 5.2:

Tabla 5.2: *Puntos fijos reconocidos por el Comité Internacional de Pesos y Medidas (BIMP)*

Punto fijo/Estado de equilibrio	Escala	
A excepción del agua en su punto triple, la presión es 101325 Pa=1atm	T_{90}/K	T_{90}/°C
Equilibrio líquido vapor del helio (He)	3-5	-270,15 a -268,19
Punto triple del hidrógeno(H_2)	13,8033	-259,3467
Temperatura de ebullición del H_2 a la presión de 33330,6 Pa	17	256,15
Temperatura de ebullición del Hidrógeno	20,3	-252,85
Punto triple del neón (Ne)	24,5561	-218,7916
Punto triple del oxígeno (O_2)	54,3584	-218.7916
Punto triple del argón (A)	83,8058	-189,3442
Punto triple del mercurio (Hg)	234,3156	-38,8344
Punto triple del agua (H_2O)	273,16	0,01
Punto de fusión del galio (Ga)	302,9146	29,7646
Punto de enfriamiento del indio (In)	429,7485	156,1985
Punto de congelación de la plata (Ag)	1234,93	961,78

Finalmente, en la 24th Meeting of the General Conference on Weights and Measures (2011), se acepta mantener la definición de kelvin como unidad termodinámica de temperatura, y su magnitud se establece sobre la base de la constante de Boltzmann 1,38065X $\times 10^{-23}$ $J.K^{-1}$ en el sistema internacional (X representa los dígitos adicionales que deben incorporarse para expresar dicha constante como resultado de medidas futuras), y la temperatura del punto triple del agua (T_{pt}) se mantiene en 273,16 con la incertidumbre relativa en el valor de la constante de Boltzmann.

En la escala T_{90} o t_{90}, la temperatura de ebullición normal del agua deja de ser

un punto fijo. Al establecerse que la temperatura del agua en su punto triple es 273,16, la temperatura del agua en su punto de ebullición normal vale en la escala Celsius t_{90}=99,97°C.

Para mayores detalles se puede consultar la siguiente bibliografía: T.J. Quinn, Temperature, 2da Edición, Academic Press, 1990, N. Jones, Nature, (2009), 459, 902-903.

5.4.4 Termómetros de gases

Para estos termómetros, los gases más empleados son He o N_2 permitiendo su aplicación entre -200°C a 500°C. Sin embargo, variaciones en la temperatura ambiente pueden afectar las medidas, ya que puede inducir cambios en el volumen de los capilares que constituyen dicho instrumento así como de otros elementos de naturaleza elástica. Estos errores se incrementan con el aumento de la temperatura. Entra en la categoría de instrumentos primarios para medir la temperatura, a diferencia de otros, como el de platino que entran en la categoría de instrumentos secundarios.

La temperatura más baja que se puede alcanzar con un termómetro de gas es del orden de 2,6 K trabajando con el isótopo ^{3}He a bajas presiones.

Por otro lado, entre los estados térmicos donde se puede emplear un termómetro de gas es coincidente con la escala de temperaturas de Kelvin (T) o termodinámica. Por este motivo, la Ec. 2.17-a vale para medidas de presión de gases en un termómetro de volumen constante, como el esquematizado en Fig. 5.3, tomando como referencia el agua en su punto triple.

Como la temperatura del hielo fundente es 273,15 K (-0,01°C respecto de la del punto triple), puede adoptarse la Ec. 5.3. Un ejemplo de la misma es la Ec. 5.2b para termómetros de resistencia. De esta manera,

$$\frac{X_{273,15}}{X} = \frac{273,15}{\theta(X)} \qquad \mathbf{5.3}$$

Esquema de un termómetro de gas

En el termómetro esquematizado en la Fig. 5.3, el volumen del sistema es constante y se regula con la carga o descarga de Hg, mediante un depósito

que se levanta o desciende de manera que las muescas o indicadores inferiores y superiores siempre mantengan el contacto con la superficie del líquido manométrico. La carga con masas conocidas del gas en el termómetro permite regular la densidad del gas.

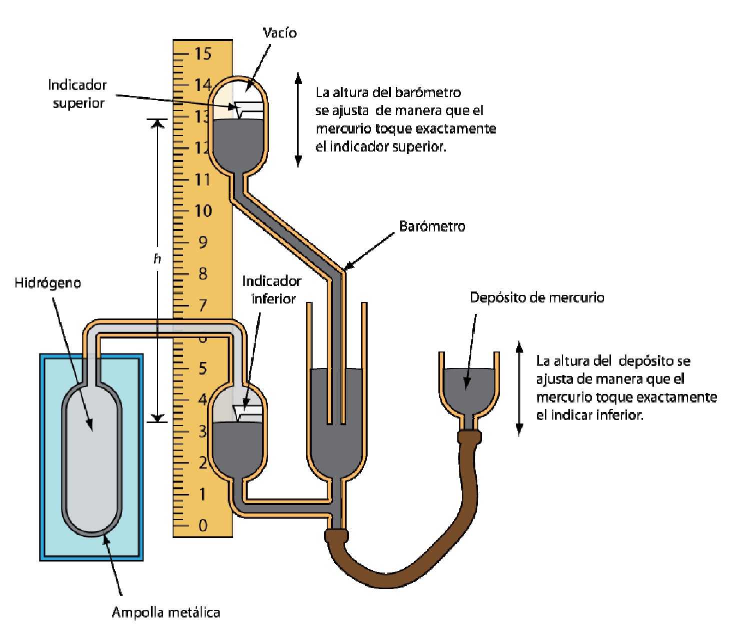


Fig. 5.3: *Esquema de un termómetro de gas con carga de hidrógeno. http://es.wikipedia.org/wiki /Termómetro)*

Nota histórica: Científicos que sentaron las bases del primer principio

<u>James Prescott Joule</u> (1818-1889) fue un físico inglés nacido en Mánchester, y es reconocido por sus contribuciones en termodinámica, electricidad (efecto Joule) y para la formulación del principio de conservación de la energía. Asociado con William Thomson (Lord Kelvin) descubrió el efecto que lleva el nombre de ambos (Efecto Joule-Thomson) y en la creación de la escala absoluta de temperatura. Fue alumno particular de John Dalton y colaborador científico de Lord Kelvin. Sus descubrimientos los inicia con 23 años.

<u>William Thomson, (Lord Kelvin)</u> (1824-1907), fisicomatemático inglés, realizó contribuciones significativas al campo de la termodinámica. Desarrolló la escala de temperatura que lleva su nombre. Tuvo un prestigio muy grande en su época. Comprendió la necesidad de desarrollar alternativas eólicas para la generación de energía. En 1853 propuso la idea de la disipación de la energía en los procesos reales. Las primeras investigaciones las publicó antes de los 20 años.

Julius von Mayer (Alemania, 1814-1878) fue un médico devenido en físico. Fue médico de la marina holandesa. La observación de los cambios metabólicos en la sangre venosa de los marinos en las regiones árticas y tropicales despertó su interés en los procesos físicos. En forma independiente a Joule descubrió la equivalencia entre calor y trabajo. En 1846 enuncia el principio de conservación de la energía y establece las bases del primer principio de la termodinámica. Estableció la diferencia entre las capacidades caloríficas C_p y C_v, conocida como la relación de Mayer.

Hermann von Helmoholtz (Alemania, 1821-1894): médico y físico alemán estableció el primer principio sobre una base matemática publicando tratamiento cuantitativo de la conservación de la energía en el que incluía también las energías eléctrica, magnética y química. Como médico, a sus 25 años, descubrió que la sangre no transportaba el calor producido durante la contracción muscular, sino que era producido en los propios músculos.
Rechazó la teoría de las fuerzas vitales en biología.

5.5 Equivalencia entre el trabajo mecánico y el calor

Nota histórica: El experimento de Joule

Este experimento, muy sencillo en su ejecución, se basa en disipar una definida cantidad de energía mecánica en energía térmica, con el consiguiente aumento de temperatura en el sistema.

Básicamente, el experimento se realiza permitiendo la caída de dos cuerpos de peso *w.g* a velocidad constante (la energía cinética es constante), siendo g la aceleración de la gravedad. Durante la caída, la variación de energía potencial se traduce en el movimiento de un vástago que puede rotar, y sobre el que están montadas paletas que giran en un medio viscoso (agua, por ejemplo). En este proceso, la temperatura del sistema se incrementa en ΔT y la energía mecánica se transforma en una cantidad definida de energía térmica. Para evitar transferencia de energía térmica desde o hacia el exterior, el sistema se monta en un calorímetro separado del exterior por paredes adiabáticas (calorímetro).

El esquema del dispositivo de medida se muestra en la Figura 5.4.

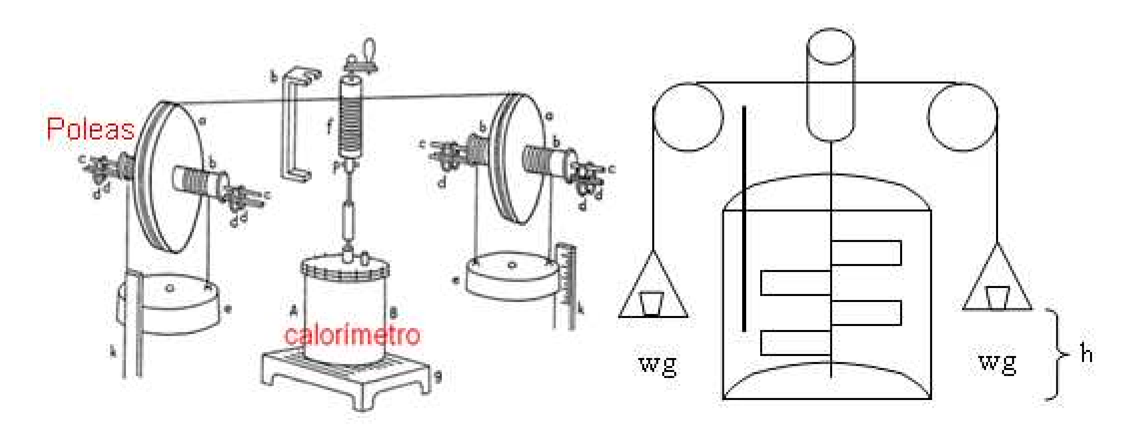


Fig 5.4: *El esquema del equipo empleado por Joule en sus experiencias.*

La caída desde una altura h, lleva asociada una variación de energía potencial

$$E_{pot} = 2.w.g.h$$

Esta variación se traduce en un aumento de la temperatura del calorímetro, cuyo equivalente total es E. Luego, si existe una relación entre la variación de energía y la energía que se gasta en el roce, ésta debería ser independiente de *w*, h, y la forma de llevar a cabo el experimento. Esta relación existe y vale 4,184 J/cal.

La importancia del experimento fue esencial para el desarrollo de la termodinámica y la eliminación de una serie de conceptos, como el calórico empleado para explicar los procesos en los siglos XVIII y XIX. El experimento permitió mostrar que las energías mecánica y térmica son equivalentes entre sí, dando base a la formulación del principio de equivalencia.

Los estudios alrededor de este problema mostraron que siempre que el sistema se retorna a las condiciones iniciales, el trabajo neto y el calor neto puesto en juego en este ciclo son iguales. Estos resultados sentaron las bases del primer principio o primera ley de la termodinámica.

5.6 Primera ley de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica se refiere a la conservación de la energía en los procesos termodinámicos. Se puede enunciar afirmando que la energía de un sistema aislado es constante, independientemente del proceso que tenga lugar en su seno.

Sin embargo, cuando el sistema puede acoplarse térmicamente y/o mecánicamente con su entorno, se establece un intercambio de energía desde o hacia el entorno. Este intercambio de energía está asociado con el calor y el trabajo.

5.6.1 Energía, trabajo y calor

Energía: esta magnitud está asociada con la capacidad de un sistema material para realizar trabajos. Cuando un sistema experimenta una variación de su energía interna U, ésta debe ser exactamente igual a la que recibe a través de sus límites.

La energía interna es la resultante de la contribución de las energías de movimiento y la energía potencial de las moléculas que constituyen el sistema**.**

Se trata de una función de estado, ya que sólo depende de las condiciones a las que se encuentra sometido el sistema.

Trabajo (w)*:* es la medida de la interacción entre el sistema y el entorno cuyo efecto externo permite modificar la altura de un peso.

Se ejecuta trabajo cuando se mueve un objeto ***contra una fuerza*** que se opone al movimiento. **No es una función de estado, ya que su valor depende de la forma el que sistema evoluciones durante una transformación.**

Calor (q)*:* energía que se transfiere a través de los límites de un sistema cuando existe una diferencia de temperatura entre éste y el entorno;

El calor puede verse como la energía distinta de los posibles trabajos que ingresa al sistema durante una transformación.

El calor no es una función de estado, por las mismas razones que el trabajo tampoco lo es.

La energía interna es una propiedad asociada al estado del sistema, mientras que para q y w se observa:

- ✓ Tanto el calor como el trabajo pueden observarse solamente durante un

proceso,

✓ Son formas de energía que pueden manifestarse a través de los límites del sistema,

✓ No existen como formas de la energía en un sistema en equilibrio

5.6.2 Interpretación molecular del calor y el trabajo

Es posible esbozar un lineamiento muy general de la interpretación molecular de estas magnitudes.

El calor está relacionado con la transferencia de energía resultante del movimiento desordenado de las moléculas (*Movimiento térmico).* Cuando un sistema recibe energía bajo la forma de calor, esta energía se distribuye en forma aleatoria entre las partículas.

La energía que se transfiere a los alrededores favorece el movimiento desordenado de las partículas en los alrededores. (Fig. 5.5a)

El trabajo está relacionado con la transferencia de energía que requiere de un movimiento organizado de las partículas en los alrededores (Fig. 5.5b).

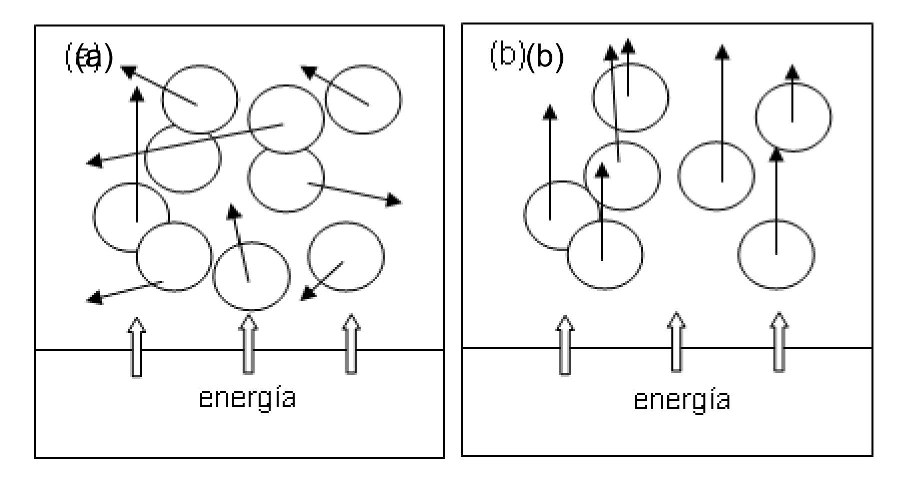


Fig. 5.5: *Interpretación molecular del calor como transferencia desordenada de energía (a) y del trabajo visto como movimiento organizado (b).*

5.6.3 Convenciones en termodinámica

En termodinámica se hace necesario establecer una convención para definir la dirección de la energía que se pone en juego bajo la forma de calor y de trabajo.

Existen dos tipos de convenciones a considerar, la primera está relacionada con cuanta energía el sistema toma bajo la forma de calor y cuanto trabajo

ejecuta sobre el entorno. En esta convención, el calor es positivo cuando ingresa al sistema y el w es positivo cuando lo ejecuta sobre el entorno.

Tanto la IUPAC como los sistemas internacionales de unidades y medidas han impulsado una convención que considera positiva toda forma de energía que ingrese a través de los límites del sistema y que contribuya a aumentar la energía interna del sistema. Se la puede llamar

Convención adquisitiva. Así, q y w son positivos si las energías intercambiadas ingresan desde el entorno hacia el sistema y serán negativas en caso contrario. Una vez que se adopta una convención, ésta debe mantenerse. En el marco de esta convención, el análisis de cierto tipo de procesos donde interese conocer cuánto trabajo recibimos del sistema, es conveniente cambiar el signo o trabajar con valores absolutos.

En resumen,

Calor q > 0 si ingresa al sistema

Trabajo w > 0 si es ejecutado sobre el sistema.

En un proceso que lleva al sistema desde un **estado inicial de equilibrio a otro final de equilibrio,** cuyas energías internas son U_i y U_f respectivamente, se denominará ***aumento de energía interna*** ΔU. Este aumento puede ser positivo, negativo o nulo. A veces diremos el cambio de energía interna.

$$\Delta U = U_f - U_i \qquad \textbf{5.4}$$

5.6.4 Límites del sistema

Como visto previamente, los sistemas pueden estar separados del exterior por dos tipos de paredes: **diatérmicas** (pasa perfectamente energía como calor) y **adiabáticos** (no se transfiere energía como calor).

Visto desde el sistema, los cambios térmicos que experimenta pueden ser clasificados en dos grandes categorías cuando los procesos involucran

procesos químicos o transformaciones tales como cambios de fase, formación de soluciones, etc.: Cuando el flujo de energía bajo la forma de calor proviene del sistema se dice que el proceso es ***exotérmico*** (Q<0), y el proceso será ***endotérmico*** (Q>0) cuando el flujo de energía bajo la forma de calor ingresa en el sistema.

Comentario: Hay que tener presente, que desde el punto de vista lingüístico, los términos entregado (o cedido) y recibido (absorbido) son opuestos y desde el punto de vista formal, debe traducirse en un cambio de signo en las magnitudes estudiadas. Si en el proceso el *"calor absorbido"* es, por ejemplo, Q= -100 J, desde el punto de vista físico se transfiere energía hacia el exterior. Pero, si se habla como *"calor cedido"*, entonces Q = +100 J. De manera similar, si el trabajo realizado por el sistema sobre el exterior es W = -1000 J, pero si se habla de trabajo ejecutado sobre el sistema, debe escribirse W = +1000 J para el mismo proceso.

5.7 Procesos equivalentes, recíprocos y cíclicos

Una transformación es un proceso que describe como el sistema pasa del estado inicial al final. No existe una única transformación que conecte estos mismos estados. Todas estas transformaciones que reúnan estas características se dicen **equivalentes**. El sistema puede retornar a las condiciones iniciales por cualquier grupo de transformaciones **recíprocas** de las anteriores.

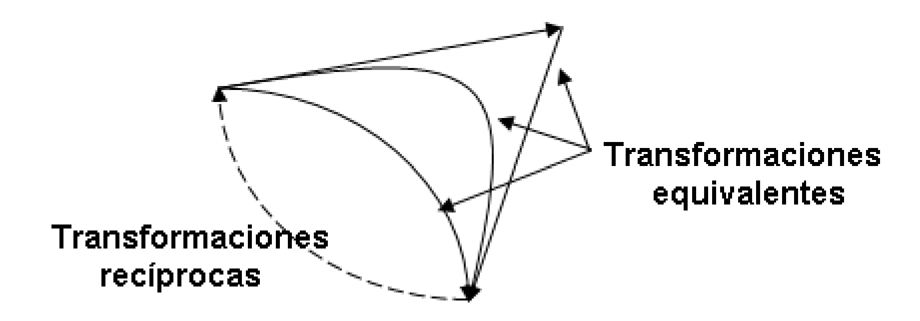


Fig. 5.6: *Esquemas de transformaciones equivalentes y recíprocas.*

Un ciclo es la composición de una transformación equivalente cualquiera y una recíproca.

En un ciclo el estado inicial y final son coincidentes. Estos procesos están esquematizados en la Fig. 5.6.

5.8 Evidencias experimentales y enunciado del primer principio

Hemos descripto el Joule que estableció la equivalencia entre calor y trabajo. La *idea central* del experimento consiste en convertir una determinada y perfectamente conocida cantidad de energía mecánica en calor. Joule observó que una vez que el experimento finalizaba, el sistema se podía retornar a las condiciones iniciales retirando la cubierta adiabática y disminuyendo la temperatura a su valor inicial. El conjunto es un proceso cíclico. El balance neto entre el calor y el trabajo en el ciclo satisfacía:

$$Q_{ciclo} + W_{ciclo} = 0 \qquad \textbf{5.5}$$

Este resultado era independiente de la forma en que el proceso se llevaba a cabo. Siempre que después de una serie de transformaciones donde se pone en juego calor y trabajo, si el sistema se retornaba a las condiciones iniciales se cumple la Ec. 5.5. Luego, podemos imaginar una serie de ciclos con distintas transformaciones equivalentes y regresar al estado inicial por la misma recíproca (Fig. 5.7).

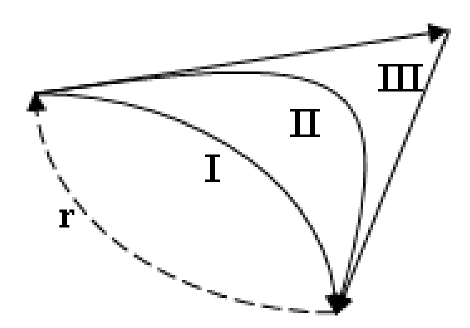


Fig. 5.7: *Se muestran tres ciclos resultantes 1, 2 y 3. En cada uno de esos ciclos se cumple la Ec. 5.5.*

Para cada ciclo se cumple:

CICLO 1 = proceso **I** + proceso **r**

$(Q+W)_I + (Q+W)_r = 0$

CICLO 2 = proceso **II** + proceso **r**

$(Q+W)_{II} + (Q+W)_r = 0$

CICLO 3 = proceso **III** + proceso **r**

$(Q+W)_{III} + (Q+W)_r = 0$

La transformación recíproca es la única transformación común entre las trayectorias I, II y III. Luego, reordenando

$$(Q+W)_I = (Q+W)_{II} = (Q+W)_{III} = -(Q+W)_r \qquad \textbf{5.6}$$

En cada una de las transformaciones se verifica en general que:

$$Q_I \neq Q_{II} \neq Q_{III}$$

$$W_I \neq W_{II} \neq W_{III}$$

El resultado de la Ec. 5.6 es independiente del tipo de proceso (camino) elegido y de la transformación recíproca elegida. Es un resultado general. *La Ec. 5.6 garantiza la condición de conservación de la energía y es la base experimental para enunciar el primer principio de la termodinámica.*

Estos resultados experimentales expresan el incremento de energía interna del sistema para cualquiera de las transformaciones equivalentes I, II, etc. que conecten los mismos estados iniciales y finales:

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial} = Q + W \qquad \textbf{5.7}$$

En un ciclo, debe verificarse que

$$\sum_{ciclo} \Delta U = 0 \qquad \textbf{5.8}$$

La energía interna U es una función de estado, de manera que frente a cualquier cambio infinitesimal su aumento se debe expresar como dU (la letra d minúscula se empleará para indicar este cambio en cualquier función de estado).

Como U no depende de la trayectoria

$$\int_i^f dU = U_f - U_i = \Delta U \qquad \textbf{5.9}$$

En un ciclo, debe verificarse que

$$\oint dU = 0 \qquad \textbf{5.10}$$

Las Ec. 5.9 o 5.10 permiten afirmar que en una transformación cíclica la energía no se crea ni se destruye, aunque puede transformarse de una forma de energía a otras.

5.9 Herramientas matemáticas útiles en termodinámica

La función de estado U puede expresarse como función de cualquier conjunto de magnitudes macroscópicas (p, T, V, concentraciones, etc.). Consideremos la situación simple en la que U(x,y), siendo x e y dos magnitudes cuyos cambios de x a x+dx, de y a y+ dy, conducen a un cambio en la energía interna desde U hasta U + dU.

La matemática enseña que este cambio debe expresarse como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right).dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right).dy \qquad \textbf{5.11}$$

Los coeficientes (∂U/∂x) y (∂U/∂y) convienen evaluarlos manteniendo la otra variable constante (tal como se procede experimentalmente). Así, $(\partial U/\partial x)_y$ expresa que la velocidad de cambio en U al modificar x, se puede medir si se trabaja a un valor dado de la variable y. De manera similar se puede argumentar para $(\partial U/\partial y)_x$. Por lo tanto,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y .dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x .dy \qquad \textbf{5.12}$$

Al ser U una función de estado (lo que es equivalente a decir que es una función potencial desde el punto de vista matemático), se debe verificar el teorema de Schwartz, según el cual las derivadas parciales cruzadas deben ser iguales.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} \qquad \textbf{5.13}$$

Hay que tener presente la forma en que se deben derivar estos coeficientes:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y \right] \right\}_x = \left\{ \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x \right] \right\}_y \qquad \textbf{5.14}$$

Hay que tener presente que en muchos casos, si se evalúa el cambio $\frac{\partial U}{\partial x}$ trabajando en condiciones de y_1 constante, se repite el experimento pero a y_2 contante y así a otros valores de esta variable, podría ocurrir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y_1} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y2} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y_3} \qquad \textbf{5.15}$$

Por este motivo, al aplicar la Ec. 5.13, es importante considerar el orden en la forma de derivar, pues por ejemplo, $(\partial U/\partial x)_y$ puede ser función de la variable x para un valor fijo de y. Al modificar las condiciones de medida en y, puede cambiar el valor de $(\partial U/\partial x)_y$ y a la vez continuar expresable como función de x. Volveremos sobre este punto en otros capítulos.

¿Qué ocurre con las formas de *"energías en tránsito, q y w"* en un proceso infinitesimal? Estas no son funciones de estado, pero pueden observarse durante el cambio estudiado, por lo que conviene adoptar una nomenclatura que las describa. Por este motivo, el calor y el trabajo asociado con un cambio infinitesimal se expresarán como δq y δw. Este símbolo δ expresa la condición de no ser funciones de estado, y por lo tanto

$$\oint \delta q \neq 0 \quad \text{y} \quad \oint \delta w \neq 0$$

En matemática, se dice que estas magnitudes son diferenciales inexactos. En general, en un ciclo tanto el calor neto como el trabajo neto pueden ser mayor, menor o a lo sumo igual a cero.

El primer principio puede escribirse según la Ec. 5.16 para expresar los cambios observados en un proceso infinitesimal,

$$dU = \delta q + \delta w \qquad \textbf{5.16}$$

5.10 Órdenes de magnitud en los cambios de energía interna en distintos procesos

Los cambios (aumentos) de energía interna pueden ser positivos, negativos o nulos, dependiendo de la naturaleza del proceso observado y sus valores pueden variar (en valor absoluto) desde pocos julios a cientos de billones de julios, tal como se aprecia en la *Tabla 3* para algunos ejemplos seleccionados.

Tabla 5.3: *Tipos de procesos y órdenes de magnitud asociada con los cambios de energía interna (adaptados del texto de M. Zemansky, Calor y Termodinámica).*

Proceso	**-** $\Delta U/J.mol^{-1}$
235U + n → Ba + Kr + 3n (reacción nuclear exotérmica)	~ $2x10^{13}$
$H^+(g) + e^-(g)$ → H(g) (recombinación electrón-protón)	~ $1,3x10^{6}$
$H_2(g)$ + ½ $O_2(g)$ → $H_2O(g)$ (reacción química)	~ $2,5x10^{5}$
H_2O (g) → H_2O (l) (cambio de fase)	~ $4x10^{4}$
Ar(g, 1000K, p) → Ar(g, 300K, p) (enfriamiento de un gas)	~ $1.5x10^{4}$
Energía asociada a un enlace hidrógeno	$-(1,2 \text{ a } 3)x10^{4}$

5.11 Tipos de trabajos que ejecutados sobre un sistema

El trabajo se define como $\delta w = -\mathbf{F}.d\mathbf{x}$. A partir de esta definición es posible analizar distintos tipos de trabajo que puede ejecutar cada sistema en una transformación determinada.

5.11.1 Trabajos de cambio de volumen (δw_{exp})

La presión externa $p_{ext} = F_{ext}/A$, donde A es el área sobre la que se ejerce en forma perpendicularmente la fuerza F_{ext} que se aplica sobre el sistema para producir un cambio de volumen en el sistema durante la expansión. Luego $F_{ext} = p_{ext}.A$. Reemplazando en la definición general de trabajo,

$$\delta w_{exp} = -p_{ext}.A.dx = -p_{ext}dV \qquad \mathbf{5.17}$$

En la Ec. 5.17, se puede observar que dV = A.dx

5.11.2 Trabajos independientes de cambio de volumen

En este grupo se incluyen los trabajos eléctrico, de superficie, magnético, etc., y en general se los indicará como ***δw****.

5.11.2a Trabajo eléctrico ($\delta w^*_{eléct}$)

El potencial eléctrico en un punto ϕ generado por una distribución de carga es el trabajo que se requiere para traer una partícula de carga *de* desde el infinito hasta ese punto. En este caso, el sistema aumenta su energía interna, y de

acuerdo a la convención adoptada, este trabajo se entrega al sistema que queda almacenado como energía potencial.

$$\frac{\partial w^*_{eléct}}{\partial e} = \phi \qquad \delta w^*_{eléct} = \phi.de \qquad \textbf{5.18}$$

5.11.2b Trabajo de superficie (δw^*_{sup})

Consideremos la superficie expuesta de un líquido colocado en un cabestrillo como el que se muestra en la figura. La superficie puede modificarse desplazando una varilla montada sobre ese cabestrillo, para lo cual debe aplicarse una fuerza F perpendicular a la varilla de longitud ℓ para desplazarla una distancia dx. En estado de equilibrio, el sistema tiende a ofrecer la menor superficie libre, por lo que al desplazar la varilla, se produce un incremento en el área para lo que se debe entregar energía bajo la forma de trabajo, la que queda almacenada como energía potencial en la superficie. Al ser trabajo entregado al sistema, expresaremos este trabajo en valor absoluto por conveniencia.

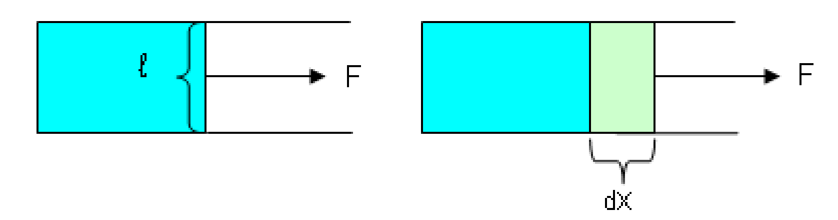


Fig. 5.8: *Trabajo asociado al aumento de superficie.*

El trabajo requerido para crear la superficie total (superior e inferior) es F.dx. En este proceso se genera un área nueva dA = ℓ.dx (Fig. 5.8). Luego

$$\delta w^*_{\text{sup}} = F.dx = \frac{F}{\ell}.dA$$

A la relación $\frac{F}{\ell}$ se la denomina tensión superficial γ. Luego,

$$\delta w^*_{sup} = \gamma.\, dA \qquad \textbf{5.19}$$

Hay otras formas de trabajo extra que no consideraremos. Debemos resaltar que en todas estas expresiones previas, la presión, el potencial eléctrico, la tensión superficial, etc. son propiedades intensivas, mientras que los

incrementos de volumen, cantidad de carga trasladada, incremento de superficie, etc. involucran cambios en propiedades extensivas.

En general, si I es una propiedad intensiva y E una propiedad extensiva, el trabajo se expresa como el producto de la propiedad intensiva por el cambio en una propiedad extensiva

$$\delta w = I.dE \qquad \textbf{5.20}$$

Planteada esta condición, expresiones del tipo E.dI, si bien son términos energéticos, no constituyen trabajos desde el punto de vista termodinámico. En la Ec. 5.20 hay que tener presente si δw contribuye a incrementar la energía interna ($\delta w>0$) o bien contribuye a disminuirla ($\delta w<0$).

5.12 Expresión general del primer principio

A partir de la Ec. 5.16, para cualquier cambio infinitesimal,

$$dU = \delta q + \delta w_{exp} + \delta w^{*} \qquad \textbf{5.21}$$

En un ciclo, se debe verificar que

$$\oint dU = 0 \quad \Rightarrow -\delta q = \delta w_{exp} + \delta w^{*} \qquad \textbf{5.22}$$

En una transformación que lleve al sistema desde un estado A inicial a otro estado B final, se tendrá

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \Delta U$$

Luego,

$$\Delta U = q + w_{exp} + w^{*} \qquad \textbf{5.23}$$

5.13 Interpretación molecular de la energía interna, trabajo y calor

La **energía interna**, U, es una **función de estado**. Por lo tanto, su valor actual sólo depende de las variables que la caracterizan: presión, volumen, composición, etc.

La energía interna se puede expresar en términos de la distribución de estados/niveles de energía ε_i y los números de partículas o de ocupación de estos niveles. Consideraremos el caso en el cual el sistema ejecuta solamente trabajos debido a cambios en el volumen del sistema. La energía interna puede

expresarse según la Ec. 5.24,

$$U = \Sigma\, n_i\, \varepsilon_i \qquad \textbf{5.24}$$

Diferenciando la Ec. 5.24:

$$dU = \Sigma\, \varepsilon_i\, dn_i + \Sigma\, n_i\, d\varepsilon_i \qquad \textbf{5.25}$$

El trabajo δw se puede escribir en términos de la fuerza que actúa a lo largo de una distancia y la fuerza como el gradiente de la energía mecánica. Luego, δw = -F.dx. A partir de esta consideración, el segundo término en la Ec. 5.25 puede expresarse como

$$\sum n_i . d\varepsilon_i = \sum n_i . \frac{d\varepsilon_i}{dx} dx = -F.dx \qquad \textbf{5.26}$$

Por lo tanto,

$$dU = \Sigma\, \varepsilon_i\, dn_i + \delta w \qquad \textbf{5.27}$$

Por comparación con la ecuación del primer principio

$$\delta q = \Sigma\, \varepsilon_i\, dn_i \qquad \textbf{5.28}$$

Esto permite interpretar a las magnitudes calor y trabajo en términos de cambios en los niveles de ocupación durante el proceso y de gradientes en las energías como consecuencia del cambio de volumen. Estas diferencias se esquematizan en la Fig. 5.9:

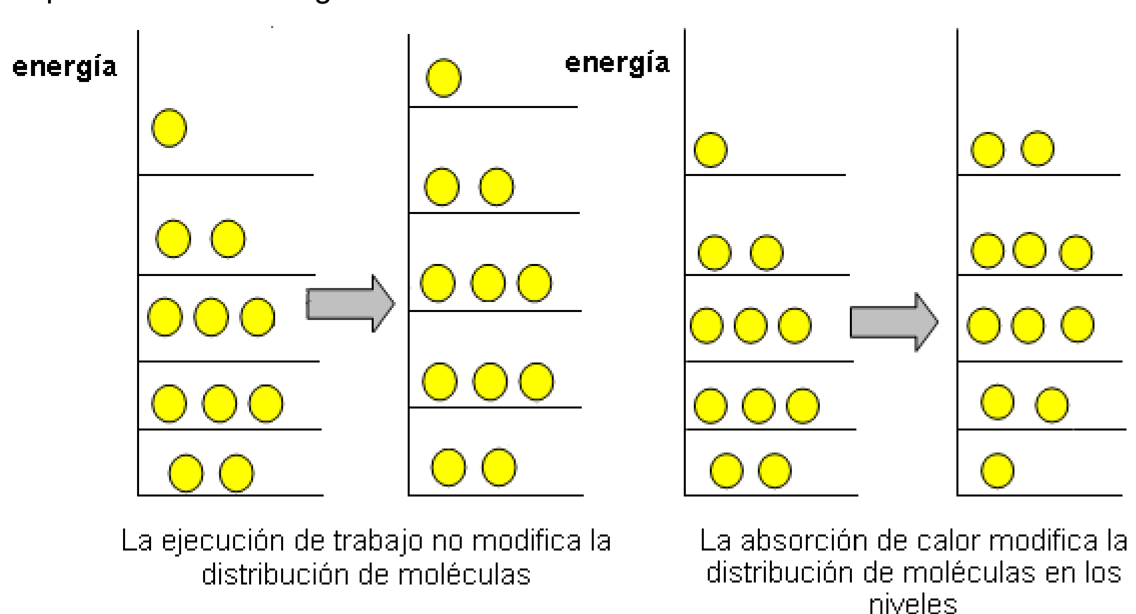


Fig. 5.9: *Representación esquemática de los cambios que se expresan en la Ec. 5.25. Observar que la variación de volumen trae aparejado un gradiente en los niveles de energía descriptos en la Ec. 5.26 mientras la variación de la población durante el proceso se asocia con el mecanismo que conduce a la absorción de energía bajo la forma de calor.*

5.14 Evaluación del trabajo en distintos tipos de procesos

Consideraremos dos tipos generales de procesos, aquellos en los que el sistema solo puede ejecutar trabajos asociados con el cambio de volumen (**$\delta w^* = 0$**) por un lado y aquéllos donde el sistema está en condiciones de realizar ambos tipos de trabajos.

En general el trabajo total realizado por un sistema se escribe como

$$\delta w=\delta w_{exp}+\delta w^*=-p_{ext}\cdot dV+\delta w^*_{elec}+\delta w^*_{sup}+\ldots..$$

Esta expresión es general y debe adaptarse para distintos tipos de procesos como los que se discuten en la siguiente sección.

5.15 Cálculo del trabajo en sistemas homogéneos de un componente ($\delta w^* = 0$)

La Ec. 5.17 constituye la definición general de trabajo de cambio de volumen (a veces llamado de expansión).,

$$\boldsymbol{\delta w_{exp} = -p_{ext}\, dV}$$

siendo p_{ext} la presión *externa* que se ejerce sobre el sistema. Esta es una expresión general y puede aplicarse a cualquier tipo de trabajo que vaya acompañado de cambio de volumen. Analizaremos varias situaciones a través de una serie de ejemplos, agrupados en procesos reversibles y en procesos irreversibles.

Cuando se plantean situaciones en las que los sistemas experimentan transformaciones o procesos reversibles, el sistema debe evolucionar en equilibrio térmico con su entorno a la misma temperatura estado a estado si existe acoplamiento térmico, en equilibrio mecánico con el entorno, en equilibrio interno de fases y químico.

En sistemas homogéneos de un componente $\delta w^* = 0$

5.16 Cálculo del trabajo en procesos reversibles en un sistema homogéneo

En este tipo de procesos la presión externa evoluciona estado a estado con la presión del sistema. En consecuencia, la Ec. 5.17 puede escribirse de la siguiente forma

$$\delta w_{exp} = -p \cdot dV \qquad \textbf{5.17a}$$

Ahora, p es la presión del sistema que puede ser expresada como una función del volumen. Esto requiere conocer para cada caso la ecuación de estado experimental y/o la del modelo de sustancia a la cual se aplica la Ec. 5.17a.

5.16.1 Ejemplos de aplicación

Analizaremos algunos ejemplos que involucran sustancias en distintas fases, indicando en cada caso qué información es necesaria para este cálculo.

Ejemplo 1:

Trabajo de cambio de volumen en sólidos (o líquidos) por compresión

Es posible hallar una expresión general para el trabajo de cambio de volumen resultante de comprimir un mol de un sólido (o de un líquido) desde una presión P_1 a P_2 en forma reversible a la temperatura T. Se conoce el coeficiente de compresibilidad $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, la densidad ρ a 1 atm, y la masa molar M del sólido. Considere a β independiente de la presión.

Estado inicial) 1 mol de sólido (o del líquido) a T, p_1 y V_1

Estado final) 1 mol de sólido (o del líquido) a T, p_2 y V_2

Por ser reversible, la presión externa puede expresarse en términos del volumen o de los cambios de volumen que experimenta el sistema durante la transformación.

Como $\delta w = -p_{ext}\, dV$, y conociendo que $p_{ext} = p(V)$, entonces

$$W = -\int_1^2 p.dV \quad con \quad dV = -\beta.V.dp \quad entonces \quad V = V_0.\exp(-\beta.p)$$

Reemplazando

$$W = \beta\int_1^2 V.p.dp = \beta.V_0\int_1^2 p.e^{-\beta.p}dp = \frac{V_0}{\beta}\int_1^2 x.e^{-x}dx \quad con\ x = \beta.p$$

En general, el exponente x<<1, de manera que se puede escribir

$$\int x.e^{-x}dx \approx \int x.(1-x)dx = \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} \approx \frac{x^2}{2}$$

Reemplazando

$$W = \frac{V_0}{\beta}\int_1^2 x.e^{-x}dx = \frac{\beta.V_0}{2}.\left(p_2^2 - p_1^2\right)$$

Introduciendo la densidad y la masa molar a la presión de 1 atm.

$$V_m = \frac{M}{\delta} = V_0.e^{-\beta.p} \approx V_0$$

Luego, $W = \frac{\beta.M}{2\delta}.\left(p_2^2 - p_1^2\right)$

Como las fases condensadas son más difíciles de comprimir, es posible realizar una aproximación, escribiendo que

$$W = -\int_1^2 p.dV \quad con \quad dV = -\beta.V.dp \quad entonces \quad dV \approx V_0.\beta\, dp$$

donde V_0 se toma como el volumen en el estado inicial. Reemplazando

$$W = -\int_1^2 p.dV \approx \int_1^2 \; pV_0.\beta\, dp = \frac{V_0.\beta}{2}\left(p_2^2 - p_1^2\right)$$

Los resultados son similares, pero en el segundo caso la aproximación más fuerte es la elección de V_0.

Ejemplo 2:

Calcular el trabajo de cambio de volumen al comprimir un sólido desde p_1 = 1 atm hasta p_2 = 100 atm. Conoce que β= 5x10^{-6} atm^{-1}, M=70 g/mol, δ= 10 g/cm^3.

$$W = \frac{5x10^{-5}\,atm^{-1}.70\,g.mol^{-1}}{2x10\;g.cm^{-3}}.\left(10^4 - 1\right).atm^2 = 17{,}5cm^3.atm.mol^{-1} = 1{,}77\,J.mol^{-1}$$

Observación: Para el cambio de unidades, se recomienda multiplicar por R = 8,31 J·K^{-1} mol^{-1} y dividir por su valor 0,08205 L·atm·K^{-1}·mol^{-1} o bien 82,05 cm^3·K^{-1}·mol^{-1}. Este proceso simplifica la transformación de unidades.

Ejemplo 3:

Trabajo de cambio de volumen de una fase condensada por calentamiento

Es posible hallar una expresión para el trabajo de expansión resultante de calentar un mol de un sólido o de un líquido desde una temperatura T_1 a T_2 en forma reversible a la presión constante. Se conoce el coeficiente de dilatación

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, la densidad ρ a 25°C y 1 atm y la masa molar M del sólido. Se considerará que el coeficiente de dilatación α es independiente de la temperatura.

Estado inicial) 1 mol de sólido (o líquido) a T_1 y V_1 a p cte.

Estado final) 1 mol de sólido (o líquido) a T_2 y V_2 a p cte.

Por ser cambio reversible, δw = - p dV

$$W = -\int_1^2 p.dV \quad con \quad dV = \alpha.V_m.dT \quad entonces \quad V = V_0 \exp(-\alpha T)$$

En esta ecuación V_0 se puede evaluar conociendo el volumen a una determinada tempertura.

$$W = -\int_1^2 p.dV \quad con\ dV = \alpha.V_{0,m}.e^{\alpha T} dT \quad Luego, W = -p.\alpha.V_{0,m}.\int_1^2 e^{\alpha T} dT = p.V_{0,m}.\exp[\alpha(T_2 - T_1)$$

Si el intervalo de temperatura es tal que αΔT<<1, la exponencial puede desarrollarse al primer orden como $e^{\alpha T} \approx 1 + \alpha T + \frac{1}{2}(\alpha T)^2 + ...$

Luego, el trabajo queda expresado como

$$W = -p.\alpha.V_{0,m}.\int_1^2 e^{\alpha T} dT \approx p.V_{0,m}.\alpha.(T_2 - T_1)$$

Pues para el intervalo de temperatura considerado, el volumen experimenta un cambio relativamente pequeño en comparación con el volumen total del sistema. En términos de la densidad y de la masa molar,

$$W \approx -\alpha.p.\frac{M}{\rho}.(T_2 - T_1)$$

Ejemplo 4:

Calcule el trabajo de cambio de volumen al calentar un líquido desde T_1 = 298 K, T_2 = 370 K. Para este análisis, α = 5x10^{-5} K^{-1} valor que supondremos independiente de la temperatura, M=50 g/mol, ρ= 0,8 g/cm^3,

$$W / J.mol^{-1} \approx -5\times10^{-5} K^{-1}.1atm.\frac{50g.mol^{-1}}{0,8x10^{-3} g.L^{-1}}.(370-298)K(\frac{8.31.J.K^{-1}mol^{-1}}{0,08205Latm.K^{-1}mol^{-1}}) = -2.4x10^3.J.mol^{-1}$$

Ejemplo 5:

Expansión reversible de gases reales.

La expresión para el trabajo reversible que realiza un mol de **gas real** contra el exterior cuando se expande isotérmicamente desde un ***estado inicial*** (p_1, V_1) a un ***estado final*** (p_2, V_2) se evalúa trabajando con las expresiones del virial para los desarrollos de pV_m o de Z.

La información que se conoce para esta sustancia es su desarrollo del virial

$$pV_m = RT + B_2 \frac{1}{V} + B_3 \frac{1}{V^2} + ...$$

En esta expresión, B_1, B_2 son los coeficientes del virial en este desarrollo. Por ser un proceso reversible, el sistema evolucionará a través de una sucesión de estados de equilibrio. Además la presión externa evoluciona como lo hace la del sistema, de manera que

$$p_{ext} = p(V) = \frac{RT}{V} + B_2 \frac{1}{V^2} + B_3 \frac{1}{V^3} + ...$$

El trabajo de cambio de volumen será

$$W = -\int_1^2 p.dV = -\left[RT\int_1^2 \frac{dV}{V} + B_2\int_1^2 \frac{dV}{V^2} + B_3\int_1^2 \frac{dV}{V^3} + ...\right] = -\left[RT\ln\frac{V_2}{V_1} - B_2(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_3}) - \frac{1}{2}B_3(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2}) + ...\right]$$

Ejemplo 6:

Expansión reversible del gas ideal.

El trabajo de cambio de volumen asociado con la ***expansión reversible isotérmica*** de un gas ideal requiere del conocimiento de la ecuación de estado correspondiente. En este caso PV = n.RT de manera que ahora se puede escribir

$$W = -\int_1^2 p.dV = -nRT\int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT.\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad \textbf{5.29a}$$

Este ejemplo pone también en relieve que el trabajo es una propiedad extensiva.

Obsérvese que si la expansión ocurre entre los mismos límites que para el gas real, la diferencia muestra el peso de las interacciones sobre la cantidad de energía puesta en juego bajo la forma de trabajo.

Ejemplo 7:

Expansión reversible del gas de esferas duras.

Al igual que en los casos previos, para hallar la expresión para el trabajo de cambio de volumen asociado con la ***expansión reversible isotérmica*** de un mol de un gas de esferas duras requiere del conocimiento de la ecuación de estado de este tipo de gas, P (V_m-b) = RT. Luego, para un mol de este gas,

$$-W=\int_1^2 p.dV = RT\int_1^2 \frac{dV}{V_m-b} = RT.\ln\frac{V_{m2}-b}{V_{m1}-b} = RT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad \textbf{5.29b}$$

Ejemplo 8:

Expansión reversible del gas de van der Waals.

A partir del conocimiento de la ecuación de estado de este tipo de gas, P·(V_m-b) = RT. Luego, para un mol de este gas, $(p+\frac{a}{V_n^2})(V_m-b)=RT$.

De esta relación se obtiene

$$-W=\int_1^2 p.dV = RT\int_1^2 \frac{dV}{V_m-b} - \int_1^2 \frac{a}{V_m^2}dV = RT\ln\frac{V_{m2}-b}{V_{m1}-b} - a.(\frac{1}{V_{m2}}-\frac{1}{V_{m1}}) \qquad \textbf{5.29c}$$

5.17 Cálculo del trabajo en procesos irreversibles

Cuando un sistema experimenta un proceso irreversible, el sistema no cumple con ninguno de los requisitos discutidos para los procesos reversibles. Por ejemplo, si se calienta agua en un recipiente transparente, colocándolo en contacto con una fuente térmica, como la que puede proveer una llama de un mechero, se observará que a medida que se calienta hay variaciones de densidad y si desea determinar la temperatura del agua, colocando dos termómetros, una más cerca de la zona de calentamiento y otro más alejado, se verá que el número (que no es constante en el tiempo), tampoco es el mismo. Se observan variaciones en la densidad, y en el índice de refracción. En consecuencia, el sistema al no estar en equilibrio térmico, no está en equilibrio interno durante el proceso de calentamiento. Este es un ejemplo sencillo de un proceso irreversible.

Las reacciones químicas espontáneas, cuando ocurren, son irreversibles, y la

transformación no puede llevarse a cabo respetando las condiciones propias del equilibrio termodinámico.

5.17.1 Ejemplos de aplicación

Analizaremos varios casos.

Ejemplo 1:

Trabajo de expansión irreversible por calentamiento de un líquido a presión constante

El calentamiento de agua para preparar una infusión es un ejemplo cotidiano de un cambio irreversible.

Se toma 1 kg de agua líquida a 25°C y 1 atm y se coloca en contacto con una fuente térmica a la temperatura de 75°C, siendo esta temperatura constante durante todo el proceso. El calentamiento del sistema se realiza a presión constante.

Para resolver este problema se requiere el conocimiento del coeficiente de expansión cúbico del agua y la densidad de la sustancia. Admitiremos en este intervalo de temperatura, ρ=1 g.cm^{-3}. En este caso, el volumen total del sistema durante el proceso cambia, pero por lo analizado previamente, su cambio es pequeño, de manera que es posible tomar $V_0 \approx 1000$ cm^3 = 1 L.

El proceso no es reversible ya que no existe equilibrio térmico entre el sistema y su entorno (su temperatura se mantiene constante a 75°C), mientras que la del sistema cambia desde 25°C hasta la temperatura final que en este ejemplo coincide con la de la fuente térmica. Durante el proceso, dentro del sistema no existe equilibrio mecánico, se observan variaciones del índice de refracción, propiedad estrechamente vinculada con la densidad, hay desplazamientos de masas desde las regiones más calientes a las más frías, entre otros fenómenos observables a simple vista.

De esta forma

$$-W = \int_1^2 p.dV = p.\Delta V = p.\alpha.V_0.(T_2 - T_1) = 1L.kg^{-1}.1atm.5x10^{-4}K^{-1}.50K = 2{,}5J.kg^{-1}$$

Ejemplo 2:

Compresión irreversible de un líquido

Se toma 1 kg de agua líquida a 25°C y 1 atm y se le aplica una presión constante de 10 atm a temperatura constante. Para resolver este ejercicio se necesita conocer el coeficiente de compresibilidad isotérmico β del agua. El volumen de agua V_0 en el estado inicial es 1 $L.kg^{-1}$. De esta forma, la compresión es ahora realizada en forma irreversible, pues la presión externa es de 10 atm durante el proceso y durante la transformación no existe equilibrio interno, ya que surgen gradientes dentro del sistema. Luego

$$-W = \int_1^2 p_{ext}.dV = p_{ext}.\Delta V = -\beta.p_{ext}.V_0.(p_2 - p_1) = -1L.kg^{-1} \times 10atm \times (-5x10^{-5}\,atm^{-1}) \times 9.9atm = 0{,}5J.kg^{-1}$$

Ejemplo 3:

Expansión isotérmica irreversible de un gas contra una presión exterior constante

Es interesante observar que si se tienen distintos gases, incluyendo modelos de gases, el trabajo de cambio de volumen cuando un gas real se expande contra una presión exterior constante entre los mismos límites de volumen, el trabajo de expansión es el mismo.

Ejemplificaremos el trabajo de cambio de volumen irreversible que experimenta un mol de un gas determinado cuando se expande isotérmicamente contra una presión externa de 1 atm entre un volumen inicial de 1 $L.mol^{-1}$ hasta alcanzar un volumen final de 10 $L.mol^{-1}$ a 300 K, comparando los resultados correspondientes a la expansión de un mol de un real, un mol de un gas ideal y de un mol de un gas de van der Waals entre los mismos límites de volumen.

Caso 1: *gas real*

$$-W = \int_1^2 p_{ext}.dV = p_{ext}.\Delta V = 1atm.(10-1)L.mol - 1 \approx 912J.mol^{-1}$$

Caso 2: *gas ideal*,

$$-W = \int_1^2 p_{ext}.dV = p_{ext}.\Delta V = 1atm.(10-1)L.mol - 1 \approx 912J.mol^{-1}$$

Caso 3: *gas de van der Waals,*

$$-W = \int_1^2 p_{ext}.dV = p_{ext}.\Delta V = 1atm.(10-1)L.mol-1 \approx 912J.mol^{-1}$$

Se puede apreciar que el trabajo en los tres casos no depende de la naturaleza del gas, a diferencia de los procesos reversibles. Debe tenerse en cuenta que se debe cumplir que $p_{ext} \leq p_2$.

Caso 4: *Expansión isotérmica de gases en el vacío*

El trabajo de cambio de volumen cuando los gases se expanden en el vacío (p_{ext}=0) es idénticamente nulo. También este resultado es independiente de la naturaleza del gas considerado.

5.18 Representación gráfica del trabajo en diagramas p-V

Hemos visto que el trabajo $-W = \int_1^2 p_{ext}.dV$. Por definición de integral de línea o de camino, este resultado se asocia con el área encerrada en la trayectoria. Para resolver esta integral, es necesario la forma en que p_{ext} depende o no del volumen del sistema y/o de la temperatura durante la transformación.

Admitamos un proceso isotérmico reversible para un gas ideal. En la Fig. 5.10a se representa el área bajo la trayectoria entre los estados 1 y 2. Esta área corresponde al valor de la integral es el valor absoluto del trabajo que indicaremos como W'=-W.

$$-W_{rev} = \left|W_{rev}\right| = W' = \int_1^2 p.dV = RT\int_1^2 \frac{dV}{V} .$$

En la Fig. 5.10b se muestra el valor del área correspondiente al proceso que lleva desde 1→ 2 contra una presión externa constante, p_{ext}. Esta presión externa debe ser menor o a lo sumo igual a p_2. Sin embargo, estas representaciones son generales y no solamente válidas para un gas ideal.

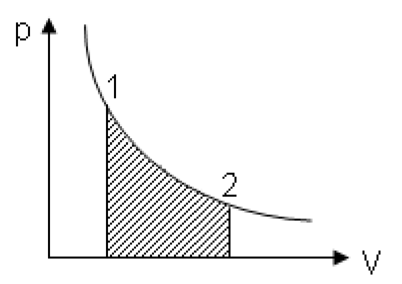


Fig. 5.10a: *El valor de la integral* $W' = \int_1^2 p.dV$ *en términos de área bajo la trayectoria entre los estados 1 y 2.*

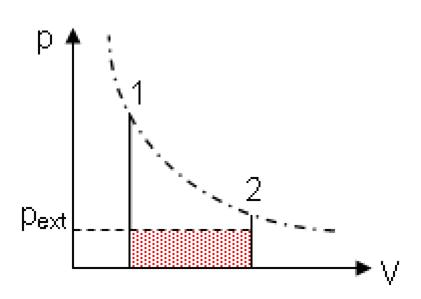


Fig. 5.10b: *El valor de la integral* $W' = \int_1^2 p_{ext}.dV = p_{ext}.\Delta V$ *en términos de área se corresponde a la de un rectángulo de altura* p_{ext} *y ancho* $\Delta V = V_2 - V_1$.

Hay una diferencia esencial entre ambas transformaciones esquematizadas en las Fig. 5.10a y 5.10b. Mientras que en primera el sistema evoluciona a través de una sucesión de estados de equilibrio con su entorno, los se hallan sobre la isoterma en trazo lleno indicada en la Fig. 5.10a, en el segundo caso, ninguno de los estadíos intermedios corresponde a situaciones de equilibrio termodinámico, de manera que la línea de puntos que representa la isoterma, sólo indica que los estados 1 y 2 se hallan sobre ella. Las situaciones intermedias en el proceso irreversible no se encuentran sobre dicha isoterma a diferencia de lo indicado en la Fig. 5.10a.

La energía interna U de un sistema de masa w, puede expresarse como función de la temperatura y del volumen:

U(V,T)

Como **U** es una función de estado, admite un diferencial exacto:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Si se introduce esta expresión para dU con la Ec. 5.21¸tendremos la expresión general que nos permitirá calcular el calor puesto en juego durante un proceso.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \delta q - p_{ext}.dV + \delta w^* \qquad \textbf{5.30}$$

De manera equivalente, reordenando la Ec. 5.30,

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p_{ext} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T .\right] dV - \delta w^* \qquad \textbf{5.31}$$

La Ec. 5.31 se puede aplicar a cualquier tipo de transformación. En los casos donde el sistema evoluciona entre los mismos límites inicial y final, el aumento de energía interna es la misma, independiente del camino, pero las cantidades de energías involucradas como calor y trabajo no serán iguales, ya que éstas son magnitudes que dependen de la forma en que el sistema experimenta la transformación.

Analizaremos algunas situaciones de interés. En primer lugar trabajaremos sobre sistemas donde no existe la posibilidad de que se produzcan trabajos extras ($\delta w^*=0$).

Esta condición (ausencia de trabajos extras) se da en procesos que involucra un único componente o en procesos generales que se diseñan para que dichos trabajos no se produzcan durante la transformación.

5.19 Expresión del primer principio para sistemas homogéneos ($\delta w^*=0$)

En estos casos, la Ec. 5.31 se restringe a la siguiente expresión

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p_{ext} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \qquad \textbf{5.32}$$

Caso 1:

Consideremos un proceso a volumen constante para una sustancia pura. En este tipo de transformación,

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT \qquad \textbf{5.33}$$

En la Ec. 5.33, C_V es la capacidad calorífica de la sustancia en estudio. Esta propiedad se puede medir experimentalmente evaluando la energía que se puede entregar bajo la forma de calor a una sustancia para que experimente un aumento de temperatura unitario en condiciones de volumen constante. Es una propiedad extensiva. Con esta definición, la Ec. 5.32 toma la forma

$$\delta q = C_V dT + \left[p_{ext} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \qquad \textbf{5.34}$$

La capacidad calorífica molar a volumen constante por su parte es una propiedad intensiva, esto es, $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$

La capacidad calorífica a volumen constante puede ser interpretada como la medida del incremento de la energía de movimiento molecular media por cada kelvin de aumento de la temperatura a volumen constante, esto es en condiciones donde no se producen cambios en la energía potencial de interacción intermolecular. Esta interpretación fue desarrollada en el marco del principio de equipartición de la energía.

5.20 Entalpía

Consideremos un proceso a presión constante (p_{ext}=p) del sistema. Por ejemplo, cuando se calienta una masa de agua en un recipiente abierto a la atmósfera.

Analicemos procesos donde no existen trabajos extras (**δw*=0).** La ecuación del primer principio puede escribirse de la forma indicada en la Ec. 5.35

$$\delta q = dU + p.dV = dU + d(pV) = d(U + pV) \quad \textbf{5.35}$$

La suma **U + pV** es una función de estado que se denomina entalpía, y se simboliza **H**

$$H = U + p.V \quad \textbf{5.36}$$

La entalpía es una función auxiliar muy valiosa en cálculos que involucran la interacción del sistema con su entorno en procesos a presión constante. Es una función general y su cambio no depende de la trayectoria que sigue el sistema, o si el sistema es capaz de generar trabajos de cambio de volumen y/o trabajos extras.

Pasaremos a analizar las propiedades de la función entalpía. Si la expresión para H se diferencia en forma completa, tal como se indica en la Ec. 5.37

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad \textbf{5.37}$$

Como $\delta q = dU + p.dV - \delta w^*$, la Ec. 5.37 puede escribirse en general de la siguiente manera

$$dH = \delta q + V.dp + \delta w^* \quad \textbf{5.38}$$

Esta ecuación muestra que el calor absorbido en un proceso estará definido por la variación de entalpía si se cumplen las siguientes condiciones

✓ El proceso se lleva a cabo con la presión del sistema constante,

✓ No existen trabajo extras (δw*=0)

Si alguna de ellas no se cumple, el calor y el cambio de entalpía no serán iguales.

En resumen, el *calor absorbido* a presión constante *en ausencia de trabajos independientes de cambio de volumen*, *mide el aumento de la función entalpía del sistema.* Por el contrario, si el sistema ejecuta trabajos extras además de los de cambio de volumen en un proceso a presión constante, entonces el calor absorbido no medirá el aumento de la función entalpía.
La función entalpía **H** puede expresarse como función de p y T a masa constante. Entonces, frente a cambios de la presión y la temperatura, se tendrá

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \qquad \textbf{5.39}$$

Se define como capacidad calorífica a presión constante C_p a

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{5.40}$$

C_p es una propiedad extensiva, pero la capacidad calorífica molar $C_{p,m}$ es intensiva. Esta magnitud expresa cuanta energía bajo la forma de calor hay que entregar a un mol de sistema para incrementar la temperatura en 1 kelvin.

Al factor $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ en la Ec. 5.39 se le llama ***coeficiente isotérmico de Joule***. No emplearemos ninguna nomenclatura particular para este coeficiente, aunque a veces se le designe como μ_J o ϕ_J.
La capacidad calorífica C_p en general depende tanto de la temperatura como de la presión de trabajo.

5.21 Experimento de Joule. Concepto de presión interna

En 1844 Joule realizó un experimento sencillo en el que un gas contenido en un recipiente, separado de otro en el que se ha practicado vacío, a través de una llave que conecta los dos recipientes se le permite que se expanda hasta ocupar todo el espacio posible. El sistema como un todo está sumergido en un

baño a una determinada temperatura, tal como se esquematiza en la Fig. 5.11.

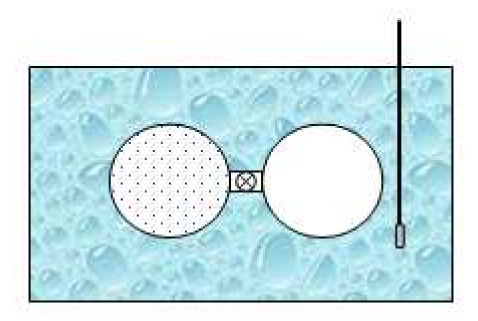


Fig. 5.11: *Esquema simplificado del experimento de Joule.*

El gas se halla inicialmente en el balón de la izquierda, mientras que en el de la derecha se ha practicado vacío. Se permite el flujo de gas abriendo la llave que conecta ambos compartimientos y se mide la temperatura del baño antes y después del experimento.

En este experimento, como el volumen total no cambia, el trabajo de cambio de volumen es nulo y si se registrase una variación de temperatura, entonces ΔU=Q, donde Q=E.ΔT, siendo E la constante del calorímetro (a veces llamada equivalente en agua del calorímetro, como se discutirá más adelante en el capítulo de calorimetría).

En las condiciones de trabajo de Joule, no es posible detectar variación de temperatura, de manera que la conclusión del experimento que alcanzó Joule en estas medidas fue que la energía interna no debía depender del volumen, esto es, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

Este resultado indica que no hay fuerzas de interacción en un gas donde no exista dependencia de la energía interna con el volumen en un proceso isotérmico.

Esta es una característica del gas ideal. Además, este resultado implica que para esta sustancia, $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0$. En consecuencia, si se analiza la dependencia de la entalpía con la presión en condiciones isotérmicas para un gas ideal, debe cumplirse

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial (U+pV)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial RT}{\partial p}\right)_T = 0$$

Luego, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ y $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ serán las condiciones termodinámicas que debe cumplir un gas ideal.

5.22 Cálculo de cambios de U y H en gases

Analizaremos distintos ejemplos representativos.

Ejemplo 1: *Cálculo de cambios de U y H en un gas ideal*

Expresar el aumento de energía interna, el aumento de entalpía y el calor puesto en juego cuando 1 mol de gas ideal se expande ***reversiblemente*** entre V_1 y V_2 a temperatura constante.

Estado inicial) 1 mol, T, V_1, p_1, U_1, H_1

Estado final) 1 mol, T, V_2, p_2, U_2, H_2

La expresión para el aumento de energía interna establece que

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Por ser un proceso isotérmico, dT=0, y por ser un gas ideal, en el que no existen fuerzas de atracción ni de repulsión, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Luego, dU=0 y por lo tanto $U_2=U_1$ en este proceso para esta sustancia.

Luego, como en este sistema no hay posibilidades de realizar trabajos extras,

$$\delta q = -\delta w_{exp} = p.dV = RT.d\ln V$$

En consecuencia, $Q = -W = \int_1^2 p.dV = RT\int_1^2 \frac{dV}{V} = RT.\ln\frac{V_2}{V_1}$

Para la función entalpía de un gas ideal, $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$. Luego, la Ec. 5.39 nos indica que dH=0 para el gas ideal, que $H_1=H_2$ en una transformación isotérmica.

Ejemplo 2: *Cálculo de cambios de U y H en un gas de esferas duras*

Expresar el aumento de energía interna, el aumento de entalpía y el calor puesto en juego cuando 1 mol de gas esferas duras se expande

reversiblemente entre V_1 y V_2 a temperatura constante.

Estado inicial) 1 mol, T, V_1, p_1, U_1, H_1

Estado final) 1 mol, T, V_2, p_2, U_2, H_2

Para esta sustancia, donde no existen fuerzas de atracción, debe también verificarse que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Luego, $dU = C_V dT$. Para el proceso en condiciones isotérmicas, U_2=U_1.

El calor y el trabajo se calculan teniendo en cuenta que

$$Q = -W = \int_1^2 p.dV = RT\int_1^2 \frac{dV}{V-b} = RT.\ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

Para evaluar el aumento de entalpía conviene recordar su definición H =U + pV.

Introduciendo el término pV = RT + b.p en la expresión de H,

H = U + RT + b.p

Como en este gas U solo depende de T, *el cambio de volumen va acompañado de un aumento de entalpía* $\Delta H = b.\Delta p$ (este cambio es negativo, ya que la presión disminuye en este proceso).

El coeficiente isotérmico de Joule, $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = b$ (por mol).

Puede observarse que las propiedades termodinámicas del gas ideal y de un gas donde las moléculas poseen un cierto volumen no son iguales.

Ejemplo 3: *Cálculo de cambios de U y H en un gas de van der Waals*

Expresar el aumento de energía interna y el calor puesto en juego cuando 1 mol de gas de van der Waals se expande ***reversiblemente*** entre V_1 y V_2 a temperatura constante.

Estado inicial) 1 mol, T, V_1, p_1, U_1, H_1

Estado final) 1 mol, T, V_2, p_2, U_2, H_2

La expresión para el aumento de energía interna establece que

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

En este gas **existen** fuerzas de atracción y por lo tanto debemos esperar que el

coeficiente $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0$. Como ya hemos visto, en el gas de van der Waals, el efecto de las fuerzas de interacción están incluidas en el término que corrige la presión, $\frac{a}{V_m^2}$. En este modelo, la presión interna es justamente este factor, como se justificará más adelante. Esto permite escribir que

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \quad n = 1$$

Como el proceso es a temperatura constante, $dU = \frac{a}{V_m^2} dV$. Luego, para 1 mol de gas,

$$\Delta U = -a.\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) > 0$$

Este resultado puede ser interpretado físicamente en términos de las fuerzas que actúan entre las moléculas. El proceso de expansión de este gas a temperatura constante (energía cinética molecular promedio constante), va acompañado de un aumento de energía interna debido a que al separar a las moléculas en la expansión se incrementa la energía potencial del sistema.

Para evaluar el calor puesto en juego para este gas en un proceso isotérmico reversible, debemos recordar que:

$$-W = RT.\ln(\frac{V_2 - b)}{V_1 - b}\ ) + a(\ \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1})$$

Luego,

$$\delta q = dU - \delta w = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV - RT.\frac{dV}{V-b} - \frac{a}{V^2} dV \qquad n = 1$$

Por lo tanto, después de integrar

$$Q = RT.\ln\left(\frac{V_2 - b)}{V_1 - b}\right)$$

5.23 Relación entre las capacidades caloríficas C_p y C_V

Las capacidades caloríficas C_p y C_V están estrechamente relacionadas. Hemos visto que

$dU = \delta q - \delta w_{\exp} - \delta w*$. Para un sistema de un componente homogéneo la ecuación toma la forma $dU = \delta q - \delta w_{\exp}$, ya que en estas condiciones no hay trabajos extras involucrados.

Introduciendo la relación $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, tendremos la siguiente expresión para el cálculo de la energía intercambiada reversiblemente como calor por un sistema de un componente (Comparar con la Ec. 5.34).

$$\delta q = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \qquad \textbf{5.40}$$

La Ec. 5.40 es general para un sistema de un componente en cualquier tipo de proceso reversible. Si durante el calentamiento existe un cambio de presión, $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$. Introduciendo esta relación en la Ec. 5.40

$$\delta q = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_p dp$$

Reordenando

$$\delta q = \left\{ C_V + \left[p.dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} dT + \left[p.dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_p dp \qquad \textbf{5.41}$$

Si el proceso se lleva a cabo a presión constante en el sistema, el calor intercambiado en estas condiciones, δq_p, es igual al incremento de la función entalpía, esto es $\delta q_p = dH$, porque se cumplen todos los requisitos ya analizados para que esta igualdad sea válida. Luego,

$$\delta q_p = dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT$$

Volviendo a la Ec. 5.41 e introduciendo la relación previa, se obtiene

$$Cp = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \Rightarrow Cp - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{5.42}$$

Esta ecuación se conoce como la relación de Mayer.

5.23.1 Significado físico de la diferencia C_p-C_V

La Ec. 5.42 permite observar dos contribuciones a la diferencia entre las

capacidades caloríficas

$$Cp - C_V = p.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \textbf{5.43}$$

El aumento de temperatura en ΔT=1 K = Δt=1ºC en un proceso a presión constante requiere que al sistema se le entregue energía (bajo la forma de calor), y ésta se emplea para incrementar la energía cinética media asociada con el movimiento molecular. Esta energía es exactamente la misma que la necesaria para aumentar en 1 K la temperatura de la sustancia a volumen constante. Esta contribución, por cada aumento de 1K coincide con C_V. Cuando C_v se le resta a C_p la diferencia nos señala en qué otros cambios se emplea la energía que recibe el sistema a presión constante. Esta diferencia se requiere para:

- ✓ Realizar un trabajo de expansión por unidad de temperatura. Esta contribución es el primer término de la Ec. 5.43, define cuanta energía debe entregarse al exterior en el proceso por cada K de aumento de temperatura; $p.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
- ✓ Separar a las moléculas que interactúan mutuamente por la existencia de fuerzas de atracción y repulsión (éstas serán importantes en esta contribución cuando las presiones sean elevadas, más de 2000 atm por ejemplo en el caso de líquidos). Esta contribución es el segundo término en la Ec. 5.43, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

Esto implica que la energía entregada bajo la forma de calor por cada K de aumento de temperatura es mayor en un proceso a presión constante que a volumen constante.

En consecuencia, $\mathbf{C_p - C_v} > 0$, siendo este resultado general.

5.23.2 Ejemplos de aplicación

Analizaremos algunos ejemplos.

Ejemplo 1: *Gas ideal*

Hallar la diferencia C_p-C_V para el gas ideal y analizar el significado de la diferencia.

En esta sustancia, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Luego $Cp - C_V = p.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T$. De la ley del gas ideal, $.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T = n\frac{R}{p}$.

De esta manera se cumple que $Cp - C_V = nR$ o también $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

Esta diferencia expresa que al aumentar la temperatura a presión constante, además de la energía requerida para incrementar la energía de movimiento molecular, se necesita la cantidad energía adicional de 8,31 $J.K^{-1}mol^{-1}$ para realizar un trabajo de cambio de volumen contra la presión a la que está sometido el sistema.

Un resultado similar se obtiene para la diferencia C_p-C_v en el caso de un gas de esferas duras, ya que la presión interna es nula.

Ejemplo 2: *Gas de van der Waals*

Analizaremos la diferencia C_p-C_V para un gas real y la compararemos con la del gas ideal. En los gases reales, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T > 0$. Por lo tanto, además de la energía para realizar un trabajo contra el entorno por cada K de aumento de temperatura, se requiere energía extra para separar a las moléculas.

Debe esperarse que C_p-C_v sea mayor que R. En general, esta diferencia se hace mayor cuanto mayor es la presión, tiende a pasar por un máximo y luego disminuir a presiones de varias decenas de atmósferas.

Consideremos un gas de van der Waals como ejemplo. Para *1 mol* de esta sustancia vale

$$\left(p + \frac{a}{\overline{V}^2}\right).\left(\overline{V} - b\right) = RT$$

Para nuestro análisis debemos considerar el desarrollo del virial en la forma aproximada

$$p\overline{V} = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right).p + \frac{a.b}{(RT)^2}.p^2$$

La diferencia $\overline{C_p} - \overline{C_V} = \left(p + \frac{a}{\overline{V}^2}\right)\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_p$

Aquí es necesario conocer la derivada del volumen respecto de la temperatura a presión constante. Del desarrollo del virial adoptado, se obtiene

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} - 2.\frac{a.b}{(R^2T^3)}.p \right)$$

Por lo tanto, reemplazando se obtiene

$$\overline{C_p} - \overline{C_V} = \left(p + \frac{a}{\overline{V}^2}\right).\left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} - 2.\frac{a.b}{(R^2T^3)}.p \right) \qquad \textbf{5.44}$$

En la Fig. 5.12 se muestra el comportamiento esperable sobre la base de esta aproximación.

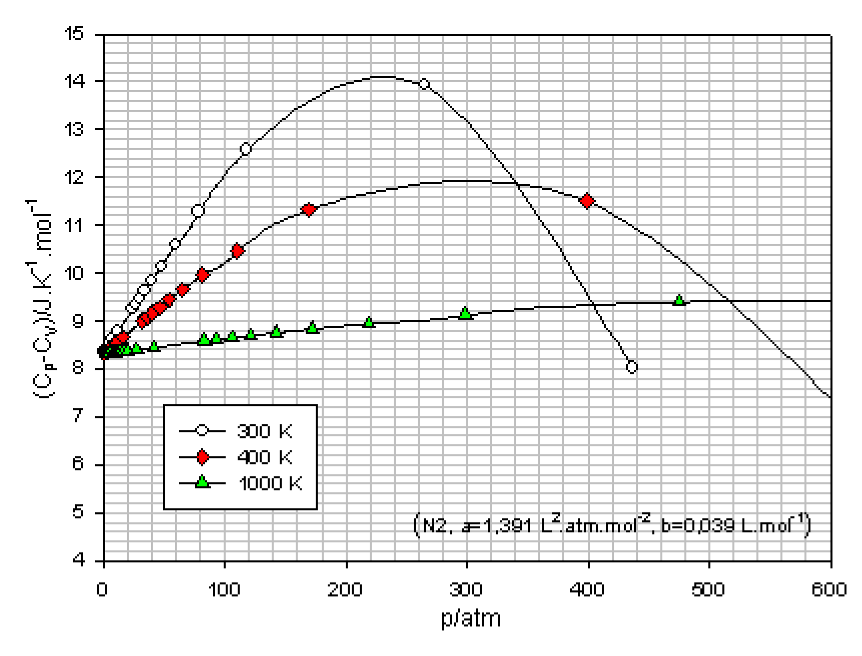


Fig. 5.12: *Efecto de la presión sobre la diferencia Cp-CV para el N_2 como gas de van der Waals. Observar que cuando p→0, se verifica que* $\lim_{p \to 0}\left(C_{p,m} - C_{V,m}\right) = R$

Como puede observarse, esta diferencia tiende al valor de R en el límite p→0. Al aumentar la presión, el término atractivo comienza a pesar en el comportamiento de la diferencia C_p-C_V, se incrementa la energía que debe entregársele al gas para calentarlo en 1 K a presión constante. Pero a

presiones del orden de 150-250 atm, la densidad molecular se vuelve importante y la diferencia pasa por un máximo para luego decrecer. Pero cuando a medida que la temperatura se hace mayor, el crecimiento de C_p-C_V es menor, y como se observa a 1000 K para este modelo, donde el valor tiende a ser más cercano a R aún a presiones de varias decenas de atmósferas.

Ejemplo 3: *C_p-C_v en líquidos y sólidos*

Consideremos un líquido. En general, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ debería ser del orden de la energía para transferir moléculas desde la fase líquida hasta la fase gaseosa por unidad de volumen de fase líquida. Si se conoce la energía interna de vaporización $\Delta_m U_v$, y se considera el volumen molar de la fase líquida V_{Lm}, una aproximación adecuada para estimar este coeficiente es la siguiente:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \approx \frac{\Delta_m U_V}{V_{L,m}} \qquad \textbf{5.45}$$

En general, las energías internas de vaporización son del orden de 30-40 $kJ.mol^{-1}$, y los volúmenes molares de los líquidos son del orden de 0,1 $L.mol^{-1}$. Considerando que esta energía $\Delta_m U_v$ ~ 300-400 L.atm, entonces la presión interna de un líquido será del orden de $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3000 - 4000\ atm$.

La presión interna se incrementa con la presión al favorecerse la energía de cohesión. Sin embargo, cuando las presiones sobre la fase líquida se incrementan a valores superiores a las 1500 atm (depende de la naturaleza de la sustancia y de la temperatura) los efectos repulsivos se vuelven importantes. En consecuencia, la presión interna disminuye, pudiendo volverse negativa a presiones superiores o del orden de las 2000 atm.

A 1 atm de presión, o presiones no muy elevadas, la diferencia C_p - C_v se puede escribir

$$Cp - C_V \approx \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{5.46}$$

Si bien la presión interna es elevada, el coeficiente $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V_0.\alpha << 1$ Como en

un líquido $V_0 \sim 0{,}1$ L.mol^{-1} y $\alpha \sim 10^{-4}$ K^{-1}, se verifica que $\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_p \approx 1x10^{-5} L.mol^{-1}K^{-1}$

y la diferencia de capacidades caloríficas molares será

$C_{p,m} - C_{v,m} \approx$ 0,03-0,04 L.atm.K^{-1}.mol^{-1} = 3-4 J.K^{-1}.mol^{-1}.

Los sólidos tienen volumen propio, forma propia y una estructura interna regular. Esto implica que la presión interna deba ser mayor que la estimada en los líquidos, al menos en un factor 10.

Ejemplo 4: *Estimación de la presión interna de un sólido a partir de la diferencia C_p-C_v.*

Para Cu metálico, $C_{p,m}$-$C_{v,m} \approx$ 0,64 J.K^{-1}mol^{-1} (experimental). Se conoce que α= 5x10^{-5} K^{-1}, su densidad ρ = 8,93 g.cm^{-3} y masa molar M=63,57 g.mol^{-1}. Con esta información, se puede estimar $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ para esta sustancia.

Reordenando la Ec. 5.43,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{Cp - C_V - p.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{Cp - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} - p = \frac{Cp - C_V}{\alpha.V_0} - p$$

Reemplazando los valores indicados y considerando que $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ por ser cociente de dos magnitudes extensivas,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T / atm = \frac{0{,}64\frac{0.08205}{8.31}}{5x10^{-5}K^{-1}.\frac{63{,}57\ g.mol^{-1}}{8{,}93x10^3\ g.L^{-1}}} - 1 \approx 17{,}7x10^3$$

El valor cercano a las 18x10^3 atm es consistente con la consideración previa sobre la presión interna de un sólido. Este valor determina las propiedades estructurales de los sólidos.

En el Capítulo 7, al desarrollar las expresiones para las ecuaciones termodinámicas de estado, se deducirá una expresión general para calcular estas diferencias, lo que permitirá evaluar tanto la presión interna como el coeficiente isotérmico de Joule.

En la Tabla 5.1 se listan valores aproximados de la presión interna para sólidos, líquidos y gases.

Tabla 5.1: Valores experimentales aproximados de para distintos estados de agregación de una sustancia

	π/atm = $(\partial U/\partial V)_T$
Gases	0,01 – 0.001 a 0℃ y 1 atm
Líquidos	1500 – 5000
Sólidos	> 15000

Los valores de las presiones internas de gases, líquidos y sólidos son las causas por la cuales los primeros no tienen ni volumen ni forma propia, los segundos volumen propio, y los terceros poseen volumen y forma propia (que en los sólidos cristalinos se manifiestan con una regularidad en la disposición de los átomos/moléculas que se extiende en las tres direcciones del espacio.

5.24 Procesos adiabáticos en sistemas de un componente

Los procesos adiabáticos constituyen un grupo de transformaciones muy importantes para desarrollar distintos aspectos de la termodinámica.

En este tipo de procesos el sistema no intercambia calor con sus alrededores, δq = 0, independiente de la naturaleza reversible o no de la transformación que experimenta el sistema. Luego

$$dU + p_{ext}.dV = 0 \qquad \textbf{5.47}$$

Como $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, se obtiene la siguiente expresión para la dependencia de la temperatura y del volumen en las transformaciones adiabáticas.

$$C_V dT = -\left[p_{ext} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right].dV \qquad \textbf{5.48}$$

En una expansión adiabática reversible (o irreversible), el proceso siempre va acompañado de disminución de la temperatura del sistema independientemente de la naturaleza de la sustancia. Este resultado es general.

5.24.1 Análisis de procesos adiabáticos reversibles en sistemas de un componente

Estudiaremos distintos tipos de ejemplos con el fin de evaluar los cambios que experimentan la presión, temperatura y volumen en este tipo de procesos. En esta transformación, la presión del sistema y su entorno evolucionan de manera que son funciones del volumen. La Ec. 5.48 toma la forma

$$C_V dT = -\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right].dV \qquad \textbf{5.49}$$

5.24.2 Ejemplos de aplicación

Analizaremos algunos casos de interés. Se supondrá que las capacidades caloríficas no dependen de la temperatura.

Ejemplo 1:

Gas ideal

En un gas ideal la presión interna es cero pues no existen fuerzas de atracción entre sus partículas ni tampoco fuerzas de repulsión.

Luego, para un gas ideal,

$$C_V dT = -p.dV \quad \Rightarrow C_V dT = -\frac{RT}{V}.dV \qquad \textbf{5.50}$$

La temperatura debe cambiar durante la expansión, de manera que en la Ec. 5.50 debe procederse a separar las variables. La Ec. 5.50 no depende del número de moles del gas. De esta manera

$$C_V \frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V} \quad \Rightarrow d\ln T + \frac{R}{C_V} d\ln V = 0 \qquad \textbf{5.51}$$

La suma de diferenciales es el diferencial de la suma, de forma tal que la Ec. 5.51 puede escribirse de la siguiente manera, en la que se ha considerado las propiedades de los logaritmos de sumas.

$$d\left(\ln T + \frac{R}{C_V}\ln V\right) = 0 \quad \Rightarrow d\left(\ln T + \ln V^{\frac{R}{C_V}}\right) = 0 \quad \Rightarrow d\ln\left(T.V^{\frac{R}{C_V}}\right) = 0 \qquad \textbf{5.52}$$

El término $d\ln\left(T.V^{\frac{R}{C_V}}\right) = 0$ indica que el producto $T.V^{\frac{R}{C_V}}$ debe ser constante.

Luego,

$$T.V^{\frac{R}{C_V}} = C_1 \qquad \textbf{5.53}$$

Esta constante se calcula a partir del conocimiento de valores de T y V en determinadas condiciones iniciales.

Como en cada estado, pV_m=RT, reemplazando T en la Ec. 5.53, se obtiene otra relación importante para este tipo de proceso,

$$\frac{pV}{R}.V^{\frac{R}{C_V}} = C_1 \quad \Rightarrow p.V^{\frac{R}{C_V}+1} = R.C_1 = C_2 \quad \Rightarrow p.V^{\frac{R+C_V}{C_V}} = p.V^{\frac{C_p}{C_V}} = C_2 \qquad \textbf{5.54}$$

La relación $\frac{C_p}{C_V} = \gamma > 1$

Las Ec. 5.53 y 5.54 permiten construir adiabáticas en diagramas p-V o T-V. Se conocen como las relaciones o ecuaciones de Poisson para adiabáticas de un gas ideal. Al igual que la Ec. 5.50, estas relaciones no dependen del número de moles de gas ideal.

El análisis de estas ecuaciones muestra que las adiabáticas tienen pendientes mayores que las isotermas. Este resultado se esquematiza en la Fig. 5.13,

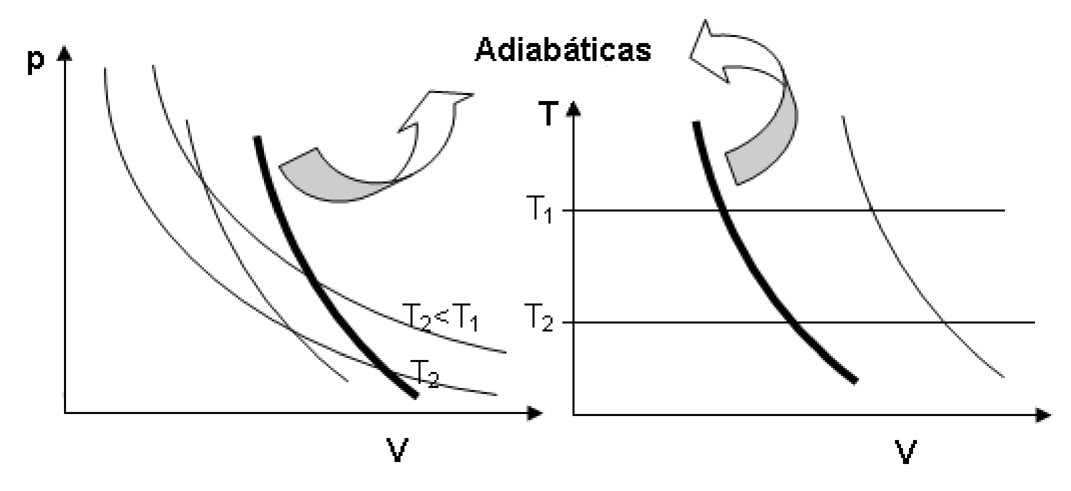


Fig. 5.13: *Comportamiento de las isotermas y las adiabáticas para un gas ideal. En el diagrama T-V, las isotermas son rectas paralelas al eje de los volúmenes, mientras que las adiabáticas pasan a través de familias de isotermas. Durante la expansión el gas se enfría.*

Así como existen familias de isotermas, también existen familias de adiabáticas.

Ejemplo 2:

Gas esferas duras

La ecuación de estado de 1 mol de esferas duras, donde el potencial atractivo es nulo, cumple con la ecuación $p.(\overline{V}-b)=RT$

En este modelo de gas, la presión interna es nula, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$.

Para este tipo de gas, la Ec. 5.49 toma la forma

$$\overline{C_V}dT=-p.d\overline{V} \quad \Rightarrow \overline{C_V}dT=-\frac{RT}{\overline{V}-b}.d\overline{V}$$

Separando variables y reordenando los términos en la misma se obtiene $d\ln T+\frac{R}{\overline{C_V}}d\ln(\overline{V}-b)=0$. De esta relación se deducen las expresiones equivalentes a la Ec. 5.53 y 5.54,

$$T.(\overline{V}-b)^{\frac{R}{C_{Vm}}}=C_1 \qquad p.(\overline{V}-b)^{\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}}=C_2 \qquad \textbf{5.55}$$

En este caso se ha considerado que C_V no depende del volumen. En efecto, esto puede demostrarse en general recordando que se deben cumplir

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.dV=C_VdT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.dV$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\right\}_V=0$$

Esta condición se cumple pues la presión interna es idénticamente nula para este gas. En consecuencia, C_V no depende del volumen en el gas de esferas duras.

Ejemplo 3:

Gas de van der Waals

En este modelo de gas existen fuerzas de atracción que se introducen modelando la presión interna del gas, que en este caso vale $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T=\frac{a}{V_m^2}$ por mol de gas.

La Ec. 5.49 toma la forma

$$C_{V,m}dT = -\left[p + \frac{a}{V_m^2}\right].dV_m \qquad \textbf{5.56}$$

Luego, las expresiones equivalentes a las indicadas para el gas ideal (Ec. 5.53) y para el gas de esferas duras (Ec. 5.55), se deducen de manera similar.

Recordando la ecuación de estado del gas de van der Waals para un mol de sustancia, la forma que adopta la Ec. 5.56 es la siguiente: $\overline{C_V}dT = -\frac{RT}{\overline{V}-b}.d\overline{V}$.

De esta igualdad se deduce la expresión

$$T.(\overline{V}-b)^{\frac{R}{C_{V,m}}} = C_1 \qquad \textbf{5.57}$$

En este análisis hemos supuesto que C_V no depende de V. En efecto, recordando que

$\left(\frac{\partial C_{V,m}}{\partial V_m}\right)_T = \{\ \frac{\partial}{\partial T}[\ \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T\ ]\ \}_V = 0$, se obtiene

$$\left(\frac{\partial C_{V,m}}{\partial V_m}\right)_T = \{\ \frac{\partial}{\partial T}[\ \left(\frac{a}{V_m^2}\right)_T\ ]\ \}_V = 0 \qquad \textbf{5.58}$$

La otra ecuación que se requiere para los procesos adiabáticos reversibles en los que participa esta sustancia toma la forma

$$(p + \frac{a}{V_m^2}).(V_m - b)^{\frac{R}{C_{V,m}}+1} = C_2 \qquad \textbf{5.59}$$

Observemos que ahora $C_{p,m} > C_{V,m} + R$, por las razones discutidas en la sección anterior (Ec. 5.44).

5.25 Procesos adiabáticos irreversibles en sistemas de un componente

Analizaremos este tipo de procesos para un gas ideal y compararemos lo que debe observarse en una expansión adiabática y una expansión adiabática irreversible entre ***los mismos límites de volumen***.

En ambos procesos $\delta q = 0$ y se cumple que $dU = -\delta w$.

Entonces, ***¿qué diferencia un proceso reversible de otro irreversible?*** Como las energías involucradas en ambos procesos bajo la forma de trabajo no son iguales, tampoco lo serán los cambios de energía interna. *En consecuencia, partiendo del mismo estado inicial, el estado final en un proceso*

adiabático reversible entre los mismos límites de volumen (o de temperatura) no coincidirá con el estado final de un proceso adiabático irreversible.

En el proceso irreversible $W_{irr} = p_{ext}.(V_2\text{-}V_1) = -\Delta U = -Cv.\Delta T^*$. Comparando este trabajo con el puesto en juego en el proceso reversible,

$$-W_{rev} = W'_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} p.dV = C_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma}} = -C_V.(T_2 - T_1)$$

Si se comparan las integrales, que en un diagrama p-V corresponden a las áreas que se indican en la Fig. 5.14, se puede observar que $W'_{rev} > W'_{irr}$.

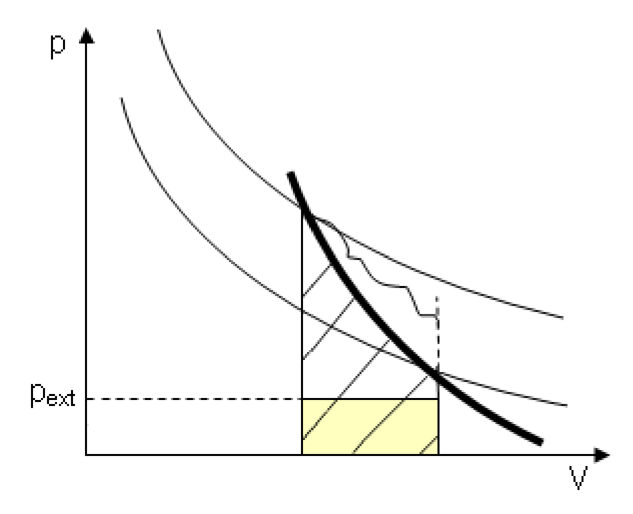


Fig 5.14: *Comparación de los trabajos en procesos adiabáticos reversibles e irreversibles.*

Al comparar los procesos, se verifica que, entre los mismos límites de volumen, el $W'_{rev} > W'_{irr}$. La línea continua representa la adiabática reversible que se describe con las ecuaciones de Poisson o sus equivalentes para distintos gases. La línea quebrada es una simplificación para indicar que el proceso es irreversible. *En el proceso irreversible no pueden aplicarse las relaciones de Poisson o sus formas equivalentes*.

Del diagrama, se puede deducir que $C_V.\Delta T_{rev} < C_V.\Delta T^*$. Por lo tanto, partiendo del mismo estado, la temperatura final en el proceso irreversible es mayor que en el reversible como se indicara previamente.

Una conclusión muy importante es que el estado final del sistema se halla sobre otra adiabática diferente de la de partida. Este resultado es general y muy importante como veremos más adelante.

El mismo comportamiento se observará en una compresión adiabática

irreversible.

La comparación se resume en la Tabla 5.4a. En ambos casos se parte de los mismos estados iniciales y experimentan los mismos cambios de volumen. Este resultado es independiente de la naturaleza de la sustancia.

Tabla 5.4a: *Comparación entre procesos adiabáticos reversibles e irreversibles entre los mismos límites de volumen.*

Proceso reversible	Proceso irreversible
$\delta q_{rev} = 0$ $dU + pdV = 0$ $V_1 \rightarrow V_2$ $T_1 \rightarrow T_{final}$	$\delta q = 0$ $dU + p_{ext}dV = 0$ $V_1 \rightarrow V_2$ $T_1 \rightarrow T'_{final} > T_{final}$

Si ahora se analiza un proceso donde se fijan los mismos límites de temperatura, se debe verificar con un análisis similar que difieren en el volumen final, siendo el volumen final mayor en el proceso irreversible que en el reversible, siempre que se parte del mismo estado inicial (Ver Tabla 5.4b).

Tabla 5.4b: *Comparación entre procesos adiabáticos reversibles e irreversibles entre los mismos límites de temperatura*.

Proceso reversible	Proceso irreversible
δqrev = 0 dU + pdV = 0 T1→T2 V1→V2	δq = 0 dU + pextdV = 0 T1→T2 V1→V'2 > V2

Por lo tanto, partiendo del mismo estado inicial, ambos procesos no terminan en el mismo estado final.

5.25.1 Ejemplos de aplicación

Consideremos algunos ejemplos sencillos de transformaciones adiabáticas irreversibles.

Ejemplo 1: *Expansión adiabática en el vacío de un gas ideal entre V_1 y V_2.*

Por la naturaleza del proceso, δq=0 y p_{ext}=0. Luego el w = - p_{ext}.(V_2-V_1) = 0. El calor intercambiado debe coincidir con el aumento de energía interna, δq=dU=0. Por lo tanto, no existe variación de energía interna. Como en este gas no existen interacciones intermoleculares, la temperatura de este proceso debe ser la misma que la temperatura inicial. En la expansión del gas ideal en el vacío, el proceso es tanto adiabático como isotérmico.

Como la entalpía del gas ideal solo depende de la temperatura, ΔH=0.

Ejemplo 2: *Expansión adiabática en el vacío de un gas de esferas duras entre V_1 y V_2.*

Al igual que en el *caso 1*, δq=0 y p_{ext}=0. En el marco de la primera ley, w_{exp}=0 y ΔU=0. Como en este modelo de gas no existen interacciones intermoleculares atractivas, las temperaturas inicial y final de este proceso son iguales. *En la expansión del gas de esferas duras en el vacío, el proceso es tanto adiabático como isotérmico*.

Sin embargo, existe una diferencia con las propiedades termodinámicas del gas comparadas con las esperables para el gas ideal. En efecto, para la función entalpía de un mol gas de esferas duras hay que considerar el coeficiente isotérmico de Joule, $\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = b$.

Por lo tanto, $d\overline{H} = \overline{C}_p dT + \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial p}\right)_T dp = \overline{C}_p dT + b.dp \quad n=1$

Luego, $\Delta\overline{H} = b.(p_2 - p_1) \quad n=1$

Ejemplo 3: *Expansión adiabática en el vacío de un gas de van der Waals entre V_1 y V_2.*

Por comparación con los resultados de los *casos 1 y 2 previos*,

δq=0 y p_{ext}=0.

w_{exp}=0 y ΔU=0.

Las interacciones intermoleculares atractivas se reflejan en la presión interna $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$. De la condición ΔU=0, se puede obtener la siguiente información

sobre los cambios de temperatura que experimenta el gas.

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad Para\ n = 1,\ \Rightarrow C_{V,m} dT + \frac{a}{V_m^2}.dV_m \quad C_{V,m}(T_2 - T_1) = a.\left(\frac{1}{V_{2,m}} - \frac{1}{V_{1,m}}\right)$$

$$T_2 = T_1 + \frac{a}{C_{V,m}}.\left(\frac{1}{V_{2,m}} - \frac{1}{V_{1,m}}\right)$$

El gas se enfría en este proceso, pues $V_{2,m} > V_{1,m}$.

La entalpía del gas de van der Waals también cambia en este proceso. Volveremos sobre este tema al deducir las relaciones generales de p,V,T para una sustancia pura.

Ejemplo 4:

Considere un mol de un gas de van der Waals inicialmente a 300 K y ocupando un volumen de 1 $L.mol^{-1}$ que se expande en el vacío hasta que su volumen final es de 50 $L.mol^{-1}$. Calcule la temperatura final del gas.

Para ejemplificar, tome los parámetros $a=1,39.L^2.atm.mol^{-2}$ y $b=0,039\ L.mol^{-1}$ correspondientes al gas N_2 con $C_{V,m}=2,5\ R$ (como gas diatómico). La temperatura final del proceso será

$$T_2 / K = 300 + \frac{1,39}{2,5x0,08205}.\left(\frac{1}{50} - \frac{1}{1_1}\right) = 293,4$$

A los fines de reafirmar algunas de las conclusiones previas, analizaremos algunos casos tipos para comparar procesos adiabáticos reversibles e irreversibles para un gas ideal.

Ejemplo 5:

Análisis de expansión adiabática reversible de un gas ideal inicialmente a 300 K y que se expande desde 1 $L.mol^{-1}$ hasta que la temperatura disminuye a 270 K. Calcule el volumen final del sistema, el aumento de energía interna, el trabajo realizado y el aumento de entalpía en el proceso.

Considere $C_{V,m}$ = 2,5 R.

Por la naturaleza del proceso, se pueden aplicar las relaciones de Poisson. Una de ellas expresa: $T.V^{\frac{R}{C_V}} = C_1$.

Simplemente como ejercitación, la constante C_1 se calcula a partir de la información en el estado inicial indicado en el ejercicio. No es imprescindible su conocimiento para resolver el ejercicio.

$$T_1.V_1^{\frac{R}{C_V}} = C_1 \quad \Rightarrow C_1 = 300.1^{\frac{1}{2.5}} = 300K.\left(L.mol^{-1}\right)^{\frac{2}{5}}$$

El estado final se calcula teniendo en cuenta que la adiabática que pasa por el estado inicial debe cumplir con $T_2.V_2^{\frac{R}{C_V}} = T_1.V_1^{\frac{R}{C_V}}$.

Luego, $V_2 = \left(\frac{300}{270}\right)^{\frac{5}{2}}.1 = 1{,}30\ L.mol^{-1}$

La presión se puede calcular recurriendo a la segunda relación de Poisson o aplicando la ecuación del gas ideal en el estado final. Usaremos la ecuación de estado por simplicidad.

$$p_2 = \frac{RT_2}{V_2} = \frac{0{,}08205\,x270}{1{,}30}\,atm = 17{,}04\,atm\ .$$

En el estado inicial, la presión vale $p_1 = \frac{RT_1}{V_1} = \frac{0{,}08205\,x300}{1{,}0}\,atm = 24{,}62\ atm$

Finalmente

$$\Delta U = C_V(270-290)J.mol^{-1} = -W = -\int_1^2 p.dV = -415{,}5\ J.mol^{-1}$$

$$\Delta H = (C_V + R).(270-290)\ J.mol^{-1} = 3{,}5Rx(-10)\ J.mol^{-1} = -581{,}7\ J.mol^{-1}$$

En los procesos adiabáticos, el conocimiento del cambio de energía interna permite calcular en forma directa el trabajo realizado durante la transformación.

Ejemplo 6:

Expansión adiabática irreversible de un gas ideal contra una presión externa de 1 atm. Inicialmente el gas ocupa un volumen de 1 $L.mol^{-1}$ a 300 K y en el proceso se expande hasta que la temperatura disminuye a 270 K. Calcular el volumen final del sistema, el aumento de energía interna, el trabajo realizado y el aumento de entalpía en el proceso. Considere $C_{V,m}$=2,5 R.

A diferencia del caso anterior, no es posible aplicar las relaciones de Poisson. Sin embargo, se cumple el primer principio y en el gas ideal se debe satisfacer

que los cambios de energía interna y de entalpía sean los mismos, pues estas magnitudes no dependen del volumen ni de la presión para este modelo.

$$\Delta\overline{U} = \overline{C}_V\,(270-290) J.mol^{-1} = -415{,}5 J.mol^{-1}$$

$$\Delta\overline{H} = (\overline{C}_V + R).(270-290)\ J.mol^{-1} = 3{,}5Rx(-10)\ J.mol^{-1} = -581{,}7\ J.mol^{-1}$$

Como se cumple

$$\Delta\overline{U} = \overline{C}_V\,(270-290) J.mol^{-1} = -415{,}5\ J.mol^{-1} = -W' = -p_{ext}\,(\overline{V}_2^{'} - \overline{V}_1)$$

De esta ecuación se obtiene el volumen final en la expansión irreversible.

$$\overline{V}_2^{'} / L.mol^{-1} = \overline{V}_1 + \frac{415{,}5}{p_{ext}}\,x\,\frac{0{,}08205}{8{,}31} = 4.10$$

Obsérvese que si se fijan los mismos límites de temperatura que en el caso previo, el volumen final será mayor en el proceso adiabático irreversible.

El análisis de estos procesos adiabáticos irreversibles muestra que el estado final se hallará sobre una adiabática distinta a la de partida. Más aún, esta nueva adiabática se halla siempre a la derecha de la condición de partida, sea que fijemos los mismos límites de volumen o que se fijen los mismos límites de temperatura.

Estos ejemplos nos muestran que una transformación adiabática reversible y un proceso adiabático irreversible nunca pueden ser conectados **por una única transformación** adiabática.

Este resultado diferencia a los procesos isotérmicos, donde esta situación es posible.

De hecho, cualquier sucesión de procesos podría conectar los mismos estados inicial y final, pero existe una etapa en la que se debe permitir el acoplamiento térmico del sistema con su entorno.

5.26 Aplicación del primer principio a sistemas heterogéneos

Hemos visto

$$dU = \delta q + \delta w_{\exp} + \delta w^*$$

Como los trabajos dependen del tipo de procesos, puede ocurrir que se observen trabajos extras (w*) en algunos sistemas y en otros no estén presentes.

5.26.1 Cambios de fase reversible

Analizaremos un cambio de fase que experimenta una sustancia pura de masa molar M a presión y temperatura constante. Si F_1 es una fase y F_2 es la otra, el proceso a estudiar se describe de la siguiente manera

$$F_1\ (p,T) \rightarrow F_2\ (p,T)$$

Estudiaremos las situaciones donde la relación superficie de la interfase al volumen de las fases es despreciable. Esta consideración permite simplificar la ecuación del primer principio pues no es necesario considerar trabajos extras (de superficie). Los estados se caracterizan mediante la siguiente información.

Estado inicial) F_1, p, T, U_1, H_1, V_1, ρ_1, n=1

Estado final) F_2, p, T, U_2, H_2, V_2, ρ_1, n=1

Podemos resumir los resultados de la siguiente manera:

- ✓ El aumento de energía interna para la transferencia de 1 mol desde la fase 1 a la fase 2 será:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

- ✓ El aumento de entalpía que acompaña a este proceso es

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

- ✓ El trabajo de cambio de volumen en este proceso

$$-W = p.(V_2 - V_1) = p.\left(\frac{M}{\rho_2} - \frac{M}{\rho_1}\right)$$

Aplicando el primer principio

$$\Delta U = Q - p.\Delta V$$

Como el proceso es a presión constante, Q =ΔH.

De esta manera

$$\Delta H = \Delta U + p.\Delta V$$

Estudiaremos varias situaciones.

a.- Vaporización (L→V)

El trabajo de expansión estará dado por $W_{exp} = - p.(V_V - V_L)$. Si estamos alejados del estado crítico, el volumen de la misma masa de un vapor es mucho mayor

que la del líquido. Entonces, $W_{exp} \approx p.V_V$. Si ahora el vapor se considera ideal, $-W_{exp} \sim RT$. Luego, la entalpía de vaporización $\Delta_v H_m$ y la energía interna de vaporización $\Delta_v U_m$,

$$\Delta_v H_m - \Delta_v U_m \approx RT \text{ (por mol de fase)}$$

b.- sublimación (S → V)

El análisis es similar, pero la entalpía de sublimación es la magnitud que se asocia al calor absorbido a presión constante en este proceso ($\Delta_s H_m$).

$$\Delta_s H_m - \Delta_s U_m \approx RT \text{ (por mol de fase)}$$

c.- *fusión (S → L)*

En este proceso, no pueden aplicarse las consideraciones previas, ya que las densidades de las fases involucradas son similares. En consecuencia

$$\Delta_f H_m - \Delta_f U_m = p.\left(\frac{M}{\rho_2} - \frac{M}{\rho_1}\right)$$

Luego, podemos considerar que en este tipo de cambio de fase $\Delta_f H_m \cong \Delta_f U_m$. Las mismas consideraciones valen para transformaciones entre fases condensadas.

5.26.2 Cambios de fases irreversibles

Este tipo de transformaciones de fase involucran una fase metaestable (F_{1M}) de partida y una fase estable como estado final (F_{2E}). Existen muchos ejemplos que pueden incluirse en esta categoría: vapores sobreenfriados que condensan espontáneamente para dar un líquido, un líquido sobrecalentado que se transforma en un vapor, la conversión de un sólido en estado metaestable (por ejemplo azufre monoclínico) hacia una fase estable (azufre rómbico) a temperaturas inferiores a la de transición reversible. Algunos ejemplos de cambios irreversibles de esta naturaleza han contribuido a cambios históricos importantes, como lo fue el caso de la transformación de estaño a bajas temperaturas entre sus formas gris y blanca

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de sistemas en estado metaestable es de mucha importancia básica como aplicada. Por ejemplo, el estaño se presenta en dos formas alotrópicas, en la forma α (gris), que es

estable a temperaturas inferiores a 13ºC y la forma β (blanco). En la forma α, el estaño es una sustancia frágil, que se presenta como un polvo no metálico semiconductor, mientras que en la forma β es un metal conductor. La transformación β→α ocurre a temperaturas menores que 13°C, pero el proceso es muy lento, pero la conversión es significativa a temperaturas inferiores a los -30ºC. Este fenómeno pudo ser una de las causas del fracaso en la campaña de Napoleón a Rusia en 1812. Aparentemente, las chaquetillas de los soldados de Napoleón eran de este material, bajo la forma β, pero que en el intenso invierno ruso, con temperaturas muy bajas, el material experimentó el cambio de fase volviéndose frágil exponiendo a los soldados a las bajas temperaturas sin protección. Más de medio millón de soldados murieron en esta campaña. Más allá de la verdad histórica, debe resaltarse cuán importante es el conocimiento de las propiedades de las sustancias que se emplean en la vida cotidiana y de sus posibles impactos sobre la sociedad y el ambiente.

Existen procesos de gelación espontánea que tienen lugar en la alta atmósfera que obligan a diseños especiales en los aviones para evitar que vapor de agua en las nubes en estado metaestable pueda congelar en forma espontánea, con graves y/o fatales consecuencias para los pasajeros de los aviones que carezcan mecanismos que contrarresten este cambio de fase irreversible.

La congelación espontánea de líquido en botellas de gaseosas o cervezas es un fenómeno muy común y que puede observarse cuando éstas se enfrían a temperaturas inferiores a la de congelación sin que aparezca la fase sólida.

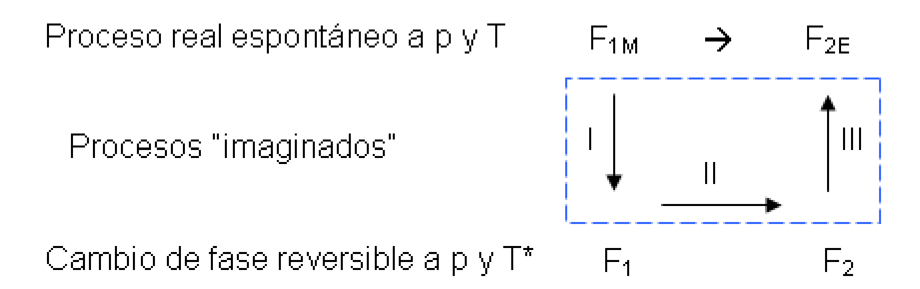
También puede observarse cuando un líquido se sobrecalienta a temperatura superior a la de ebullición. Una pequeña perturbación conduce a la formación de vapor en forma a veces violenta y peligrosa.

En todo caso, la formación de fases metaestables y su persistencia depende de varios factores, desde termodinámicos (formación de gotas, burbujas, formación de cristales en soluciones sobresaturadas, etc.) y/o cinéticos, como el reordenamiento cristalinos en fases sólidas metaestables para dar la fase estable, debido a la alta energía de activación asociada.

Analizaremos ahora distintos ejemplos de aplicación del primer principio a cambios de fase irreversibles.

Consideremos el proceso $F_{1M} \rightarrow F_{2E}$ a p y T constantes, con T inferior a la que se observa el cambio de fase reversible F_1 (p,T*) → F_2 (p,T*) a la misma presión pero a una temperatura T* cercana.

Para analizar este proceso, podemos considerar la siguiente serie de transformaciones, la real (o sea la observada, irreversible) y las transformaciones reversibles que imaginamos como equivalentes para evaluar los cambios en las funciones termodinámicas correspondientes al proceso observado.



Las transformaciones I, II y III son reversibles y los cambios en las funciones de estado que se calculen a partir de ellas deben coincidir con las correspondientes al proceso real.

La información que se requiere para realizar los cálculos en el ejemplo seleccionado son: los volúmenes molares de cada fase a una temperatura dada (digamos T*), sus coeficientes de expansión térmicos α, sus capacidades caloríficas molares a presión constante $C_{p,m}$ (o $\overline{C_p}$) y el cambio de entalpía ($\Delta H_{m,II}$) correspondiente al proceso II, que es el cambio de fase reversible sobre el que nos apoyamos para construir esta transformación equivalente.

Así, la entalpía asociada al proceso real (que coincide con el calor puesto en juego en el mismo, ya que consideramos que w* = 0) se calculará como

$$\Delta H_m = \Delta H_{m,I} + \Delta H_{m,II} + \Delta H_{m,III}$$

Los aumentos de entalpía correspondientes a las etapas I y III, serán

$$\Delta H_{m,I} = \int_{T}^{T*} \overline{C_p}_I dT \qquad \Delta H_{m,III} = \int_{T*}^{T} \overline{C_p}_{III} dT$$

Reemplazando y reordenando,

$$\Delta H = \Delta H_{m,II} + \int_{T*}^{T} (\overline{C_p}_{III} - \overline{C_p}_I)dT$$

El aumento de energía interna a la temperatura T y la presión p, se obtendrá del conocimiento del trabajo W = p.(V_{2E} – V_{1M}) donde estos volúmenes son molares y corresponden a cada fase en esas condiciones. Si V_{m1} y V_{m2} son los volúmenes molares a p t T* y se conocen los coeficientes de expansión α_1 y α_2, entonces $V_{1M} = V_1^*.[1+ \alpha_1.(T-T^*)]$.

De manera similar, $V_{2E} = V_2^*.[1+ \alpha_2.(T-T^*)]$.

Luego, $\Delta U = \Delta H - W$.

5.27 Ciclos

Los ciclos son transformaciones que retornan al sistema a sus condiciones iniciales. Los procesos que constituyen el ciclo pueden ser todos reversibles (ciclo reversible) o al menos una de las etapas ser irreversible (ciclo irreversible).

Sin embargo, como hemos visto, en una transformación cíclica se debe cumplir $\oint dU = 0$.

Además el trabajo neto W_{neto} en este ciclo se asocia al área encerrada por la curva que describe la trayectoria, y por el principio de conservación de la energía, el calor neto Q_{neto}= - W_{neto} en ese proceso.

5.28 Ciclo de Carnot

Un ciclo de Carnot, *por definición* **es un ciclo reversible** que funciona entre dos fuentes térmicas a las temperaturas T_1 y $T_2<T_1$.

Una sustancia cualquiera que se someta a este ciclo (funcionando como máquina térmica), experimentará una expansión isotérmica a la temperatura T_1, desde un estado que llamaremos (1) hasta un estado (2), luego se le someterá a una expansión adiabática donde sufrirá una disminución de su temperatura hasta T_2 hasta alcanzar el estado (3). En contacto con la nueva fuente térmica, se comprime isotérmicamente hasta que alcance el estado (4). Aquí se le comprime adiabáticamente hasta retornar al estado (1). El comportamiento de este sistema se muestra en el esquema adjunto en un diagrama T versus V (Fig. 5.15).

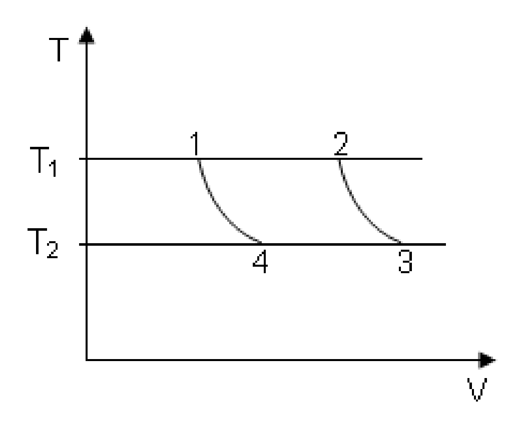


Fig.5.15: *Ciclo de Carnot.*

La información que se debe disponer para analizar el ciclo, requiere la caracterización de cada estado:

Estado 1: T_1, V_1, p_1
Estado 2: T_1, V_2, p_2
Estado 3: T_2, V_3, p_3
Estado 1: T_2, V_4, p_4

Además se debe conocer la naturaleza de la sustancia, sus capacidades caloríficas y otras propiedades de relieve para el análisis.
En todo ***ciclo térmico***, una cierta cantidad de energía se invierte como calor y como resultado se obtiene una cierta cantidad de trabajo neto realizado ***contra*** el entorno $|W_{neto}|$. Se define como rendimiento de este ciclo a la fracción

$$\eta = \frac{|W_{neto}|}{Q_{1\to 2}}$$

En esta ecuación, $Q_{1\to 2} = Q_{12}$ es el calor absorbido la etapa isotérmica.
En el ciclo $-W_{neto} = |W_{neto}| = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = Q_{12} + Q_{34}$. Luego,

$$\eta = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} \qquad \textbf{5.60}$$

5.28.1 Evaluación del rendimiento del ciclo de Carnot

Analizaremos ahora que debe esperarse para el rendimiento de un ciclo que

emplee una determinada sustancia.

Ejemplo 1:

Rendimiento del ciclo de Carnot que emplea un gas ideal

El objetivo es demostrar que el rendimiento del ciclo de Carnot no depende ni de sus dimensiones ni de la cantidad de sustancia que se emplee en su funcionamiento sino de las temperaturas de las fuentes o focos caloríficos entre los cuales se hace funcionar la máquina de Carnot. Se considerará la situación donde se emplean n moles de un gas ideal.

El ciclo consta de cuatro etapas,

Etapa 1: Expansión isotérmica a T_1 desde el estado (1) al estado (2).

- ✓ Como T es constante, dT=0, y dU = 0 pues $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ para el gas ideal (ΔU_{12}=0). Luego, se cumple que $-W_{12} = nRT_1.\ln\frac{V_2}{V_1} = Q_{12}$ en esta etapa.
- ✓ El aumento de entalpía dH=0, pues $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ por la ausencia de todo tipo de interacción intermolecular en el gas ideal. Luego, (ΔH_{12}=0).

Etapa 2: Expansión adiabática desde el estado (2) al estado (3).

- ✓ T no es constante y cambia con el volumen. La ecuación de Poisson que se cumple es la siguiente:

$$T_2.V_3^{\frac{R}{C_V}} = T_1.V_2^{\frac{R}{C_V}}$$

- ✓ Por ser un proceso adiabático Q_{23}=0. Luego, $-W_{23} = \Delta U_{23} = n.C_{Vm}.(T_2-T_1) = n.C_{Vm}.\Delta T$

Etapa 3: Compresión isotérmica a T_2 desde el estado (3) al estado (4).

- ✓ Como T es constante, ΔU_{34}=0 y se cumple que $-W_{34} = nRT_2.\ln\frac{V_4}{V_3} = Q_{34}$ en esta etapa.

✓ El aumento de entalpía $\Delta H_{34}=0$.

Etapa 4: Compresión adiabática desde el estado (4) al estado (1).

✓ La ecuación de Poisson que se cumple es la siguiente:

$$T_1.V_4^{\frac{R}{C_V}} = T_2.V_3^{\frac{R}{C_V}}$$

✓ Por ser un proceso adiabático $Q_{34}=0$. Luego, $-W_{34}=\Delta U_{34}=n.C_{Vm}.(T_1-T_2) = - n.C_{Vm}.\Delta T$

La suma de las energías internas y de entalpías calculadas en cada etapa es cero.

El trabajo neto en el ciclo será

$$-W_{neto} = -(W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}) = Q_{12} + Q_{34} = nRT_1.\ln\frac{V_2}{V_1} + nRT_2.\ln\frac{V_4}{V_3} \qquad \textbf{5.61}$$

De las expresiones para las adiabáticas se verifica entre las mismas fuentes térmicas que:

$$\frac{T_1.}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\frac{R}{C_V}} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_V}} \Rightarrow \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \qquad \textbf{5.62}$$

Reemplazando la relación entre volúmenes de la Ec. 5.62 en la Ec. 5.61, se obtiene:

$$-W_{neto} = Q_{12} + Q_{34} = nRT_1.\ln\frac{V_2}{V_1} + nRT_2.\ln\frac{V_1}{V_2} = nRT_1.\ln\frac{V_2}{V_1}.\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

Por definición de rendimiento térmico

$$\eta = \frac{|W_{neto}|}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Este resultado muestra que el rendimiento del ciclo térmico:

✓ no depende ni del tamaño del ciclo ni del número de moles de gas con el que se hace funcionar el ciclo.

✓ depende solamente de las temperaturas de las fuentes térmicas entre las cuales se le hace evolucionar.

Ejemplo 2:

Análisis del rendimiento del ciclo de Carnot que emplea un gas de esferas duras

Consideremos una máquina de Carnot que funciona entre los mismos límites que los indicados en el caso 1.

El objetivo es demostrar que el rendimiento del ciclo no depende de la naturaleza de la sustancia sino de las temperaturas de los focos caloríficos, y que en consecuencia es el mismo que el obtenido para una máquina de Carnot que emplea un gas ideal.

Para este fin, se evaluará el rendimiento empleando 1 mol de un gas de esferas duras cuya ecuación de estado es $p(V_m-b)=RT$. Para este gas se conoce que $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = 0$ y que además $\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = b$

De manera similar que en el caso previo, el proceso consta de cuatro etapas.

Etapa 1: Expansión isotérmica a T_1 desde el estado (1) al estado (2).

✓ Como T es constante, dT=0, y dU = 0. Luego, se cumple que $-W_{12} = RT_1.\ln\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b} = Q_{12}$ en esta etapa.

✓ El aumento de entalpía *por mol* de gas, $\Delta H_{12}=b.(p_2-p_1)$.

Etapa 2: Expansión adiabática desde el estado (2) al estado (3).

✓ T no es constante y cambia con el volumen. La expresión equivalente a la ecuación de Poisson vista para el gas ideal es la siguiente:

$$T_2.(V_{m,3}-b)^{\frac{R}{C_V}} = T_1.(V_{m,2}-b)^{\frac{R}{C_V}}$$

✓ Por ser un proceso adiabático $Q_{23}=0$. Luego, - $W_{23}=\Delta U_{23}=C_{V,m}.(T_2-T_1) = C_{V,m}.\Delta T$

✓ El aumento de entalpía será $\Delta H=C_{p,m}(T_2-T_1)+b(p_3-p_1)$

Etapa 3: Compresión isotérmica a T_2 desde el estado (3) al estado (4).

✓ Como T es constante, $\Delta U_{34}=0$ y se cumple que

$$-W_{34} = RT_2 . \ln \frac{V_{m,4} - b}{V_{m,3} - b} = Q_{34}$$ en esta etapa.

✓ El aumento de entalpía por mol de gas, ΔH_{34}=b.(p_4-p_3).

Etapa 4: Compresión adiabática desde el estado (4) al estado (1).

✓ Por ser un proceso adiabático reversible se cumple:

$$T_1.(V_{m,4} - b)^{\frac{R}{C_V}} = T_2.(V_{m,3} - b)^{\frac{R}{C_V}}$$

✓ Además, Q_{34}=0. Luego, -W_{34}=ΔU_{34}=n.$C_{V,m}$.(T_1-T_2) = - $C_{V,m}$.ΔT

La suma de las energías internas y de entalpías calculadas en cada etapa es cero.

El trabajo neto en el ciclo será

$$-W_{neto} = -(W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}) = Q_{12} + Q_{34} = RT_1 . \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} + RT_2 . \ln \frac{V_{m,4} - b}{V_{m,3} - b} \qquad \textbf{5.63}$$

De las expresiones para las adiabáticas se verifica entre las mismas fuentes térmicas que:

$$\frac{T_1 .}{T_2} = \left(\frac{V_{m,4} - b}{V_{m,1} - b} \right)^{\frac{R}{C_V}} = \left(\frac{V_{m,3} - b}{V_{m,2} - b} \right)^{\frac{R}{C_V}} \quad \Rightarrow \frac{V_{m,4} - b}{V_{m,1} - b} = \frac{V_{m,3} - b}{V_{m,2} - b} \qquad \textbf{5.64}$$

Reemplazando la relación entre volúmenes de la Ec. 62 en la Ec. 61, se obtiene:

$$-W_{neto} = Q_{12} + Q_{34} = nRT_1 . \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} + nRT_2 . \ln \frac{V_{m,1} - b}{V_{m,2} - b} = \left[nRT_1 . \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} \right] . \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Por definición de rendimiento térmico

$$\eta = \frac{|W_{neto}|}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Observar:

✓ El rendimiento no depende de la naturaleza de la sustancia que se emplee

✓ El rendimiento del ciclo depende solamente de las temperaturas de las fuentes térmicas entre las cuales se le hace evolucionar.

Ejemplo 3

Análisis del rendimiento de un ciclo de Carnot empleando una sustancia que cumple con la ecuación de van der Waals entre los mismos límites de temperatura que en los casos previamente estudiados.

Verificaremos que el mismo rendimiento es el mismo que en los casos previos.

Debe tenerse presente que la presión interna de este gas es $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = \frac{a}{V^2}$.

Como ya se ha visto, el calor absorbido en el etapa 1→2 vale $Q_{12} = RT_1.\ln\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b}$

En las etapa adiabática 2→3, el calor es nulo.

En la etapa isotérmica 3→4, en contacto con la fuente a la temperatura T_2, $Q_{34} = RT_2.\ln\frac{V_{m,4}-b}{V_{m,3}-b}$

En la etapa 4→1, el calor es también nulo.

Por lo tanto en el ciclo, el trabajo neto será

$$-W_{neto} = Q_{12} + Q_{34} = RT_1.\ln\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b} + RT_2.\ln\frac{V_{m,4}-b}{V_{m,3}-b}.$$

Por las relaciones descriptas por la Ec. 5.57 analizadas para un proceso adiabático reversible,

$$T_2.(V_{m,3}-b)^{\frac{R}{C_V}} = T_1.(V_{m,2}-b)^{\frac{R}{C_V}} \qquad \text{y} \qquad T_2.(V_{m,4}-b)^{\frac{R}{C_V}} = T_1.(V_{m,1}-b)^{\frac{R}{C_V}}$$

De aquí se obtiene $\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b} = \frac{V_{m,3}-b}{V_{m,4}-b}$. Finalmente, el rendimiento térmico del ciclo vale

$$-W_{neto} = Q_{12} + Q_{34} = \left[RT_1.\ln\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b}\right].\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right) \qquad \Rightarrow \eta = 1-\frac{T_2}{T_1}$$

Nuevamente se observa que el rendimiento no depende de la naturaleza de la sustancia, de la existencia o no de fuerzas de interacción, de su tamaño, siendo las temperaturas de las fuentes térmicas entre las que evoluciona el ciclo las únicas variables que lo modifican. El rendimiento de un ciclo de Carnot

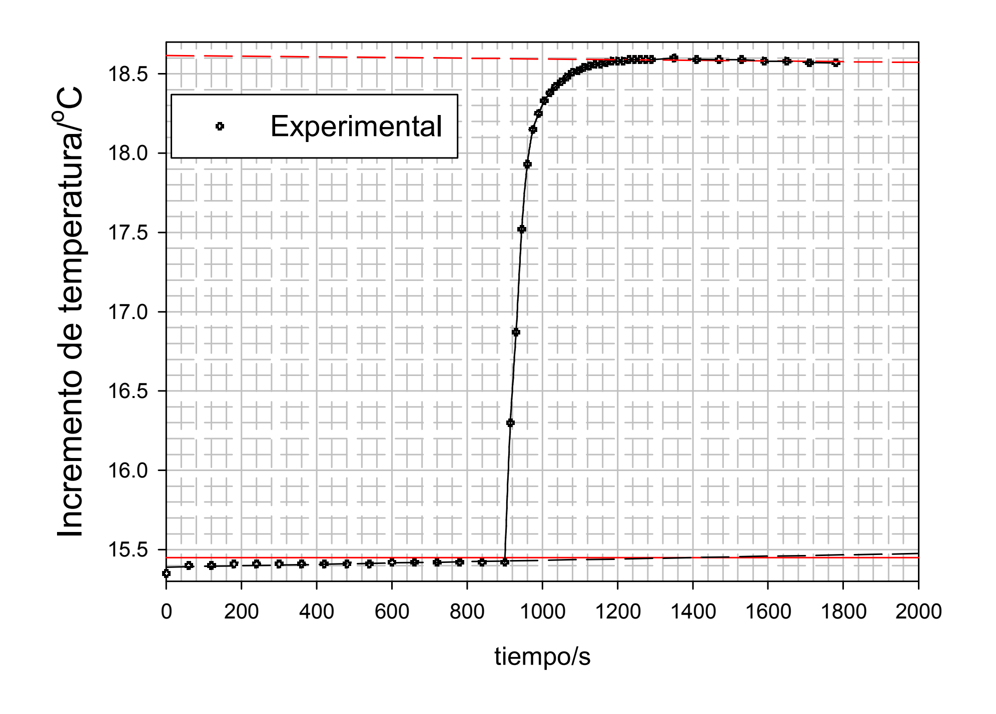
siempre es menor que la unidad.

Eficiencia: se llama eficiencia (λ) de un ciclo frigorífico a la cantidad de energía transferida como calor desde una fuente a menor temperatura por cada unidad de energía invertida como trabajo en el ciclo. Luego, para una máquina de Carnot funcionando como ciclo frigorífico, $\lambda = \frac{Q_{34}}{|W_{neto}|} = \frac{Q_{34}}{Q_{12} + Q_{34}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$. Este coeficiente siempre es mayor a la unidad.

CAPÍTULO 6

TERMOQUÍMICA

APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA A REACCIONES QUÍMICAS



Capítulo 6

Termoquímica. Aplicaciones del primer principio de la termodinámica a reacciones químicas

6.1 Introducción

La termoquímica comprende el estudio de las reacciones químicas en el marco del primer principio, pero con algunas restricciones.
El primer principio de la termodinámica establece que en un proceso termodinámico cualquiera debe cumplirse:

$$Q = \Delta U - W - W^*$$

En esta relación, $\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$ es el aumento de la energía interna, Q es la cantidad de calor absorbido, W es el trabajo de cambio de volumen y W* mide los trabajos extras o independientes de cambio de volumen.
U es una función de estado y su valor queda perfectamente definido con el conocimiento del estado del sistema. La diferencia $\Delta U = U_f - U_i$ depende entonces solamente de los estados inicial y final del sistema pero no de los estados intermedios por los que atraviesa en su transformación.
Q, W y W*, por su parte, dependen de los estados intermedios por los que atraviesa el sistema durante la transformación.
Cuando el proceso en estudio es una reacción química, entonces ciertas sustancias A, B (reactivos) se transforman en otras C, D (productos) según la ecuación química estequiométrica:

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$$

Así escrito, el sistema, en el estado inicial está constituido por los reactivos, α moles de A y β moles de B y en el estado final por los productos γ moles de C y δ moles de D.

Desde el punto de vista termodinámico resulta conveniente escribir el proceso en la forma de una transformación completa (grado de avance de la reacción $\xi = 1$):

i) αA, βB V_i, P_i, T_i

f) γC, δD V_f, P_f, T_f

Las reacciones químicas pueden ser endotérmicas ($Q > 0$) o exotérmicas ($Q < 0$).

En este capítulo, los cambios energéticos se referirán a un proceso neto, en el que α moles de A reaccionan ***estequiométricamente*** con β moles de B para formar γ moles de C y δ moles de D. Por este motivo, $\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$ es la diferencia entre las energías internas del sistema en el estado final (constituido solamente por productos) y en el estado inicial (constituido solamente por reactivos).

Si U_{mA}, U_{mB}, U_{mC}, U_{mD} son las energías internas molares respectivas resulta:

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial} = (\gamma U_{mC} + \delta U_{mD}) - (\alpha U_{mA} + \beta U_{mB}) \qquad \textbf{6.1}$$

Para que esta diferencia ΔU quede determinada, deben estar ***bien definidos*** los estados inicial y final. Para ello será necesario especificar:

- ✓ La naturaleza química y la cantidad de cada una de las sustancias químicas que lo componen.
- ✓ El estado de agregación (sólido, líquido o gas) de cada uno de los reactivos y productos.
- ✓ La concentración y la naturaleza del solvente en el caso de intervenir soluciones.
- ✓ El isómero correspondiente en el caso de que alguna de las sustancias presente isomería.
- ✓ La variedad cristalina en el caso de sólidos con polimorfismo.
- ✓ Dos variables de estado, generalmente P y T o V y T.

Mientras que con esta información quedan determinadas sus respectivas energías internas, no sucede lo mismo con Q, W y W*.

En termoquímica, a menos que se indique lo contrario se establecen las siguientes convenciones:

1º) La temperatura de reactivos y productos es la misma. En consecuencia, los cambios energéticos que se obtendrán a partir de un experimento termoquímico, corresponderán a una reacción hipotética, donde la temperatura de los reactivos y productos es la misma.

$$T_f = T_i$$

2º) En los experimentos termoquímicos el proceso se lleva a cabo sin que se produzcan trabajos extras (W*=0). Esta convención simplifica la expresión del primer principio, ya que el proceso se desarrolla en forma tal que el único trabajo que se considera se debe a los eventuales cambios de volumen del sistema. En estas condiciones:

$$Q = \Delta U + \int_i^f pdV$$

Existen dos condiciones generales de trabajo

***Caso 1*:** El proceso se realiza a **volumen constante**:

$$\int_i^f pdV = 0 \qquad \text{Luego, } Q = \Delta U$$

Luego, el calor absorbido, que llamaremos Q_V, queda determinado solamente por los estados inicial y final.

Caso 2: La reacción se realiza a **presión constante**,

$$\int_i^f pdV = p(V_f - V_i)$$

Bajo estas condiciones:

$$Q = U_f - U_i + p.(V_f - V_i)) = (U_f + p.V_f) - (U_i + p.V_i) = H_f - H_i = \Delta H$$

Si se definen las entalpías molares de los reactivos involucrados en el proceso a estudiar, en nuestro caso, H_{mA}, H_{mB}, H_{mC} y H_{mD} para las sustancias A, B, C y D respectivamente, entonces:

$$Q_p = H_f - H_i = (\gamma H_{mC} + \delta H_{mD}) - (\alpha H_{mA} + \beta H_{mB}) \qquad \textbf{6.2}$$

De esta manera, el calor absorbido a presión constante, Q_p, queda

determinado por las diferencias de entalpías correspondientes a los estados inicial y final solamente.

Una simplificación de mucha utilidad se puede introducir cuando algunas de las especies o varias se hallan en fase gaseosa. Teniendo en cuenta que a presiones no muy elevadas, en una reacción química, los volúmenes de las fases condensadas son menores que la de la fase gaseosa por mol de reacción. Suponiendo un comportamiento ideal para los gases:

$$P(V_f - V_i) \approx (\Sigma\nu_{productos} - \Sigma|\nu_{reactivos}|)\ RT = \Delta nRT$$

Donde $\Delta n = (\Sigma\nu_i)_{gases} = \Sigma\nu_{prod} - \Sigma|\nu_{reactivos}|$ es el **cambio en el número de moles gaseosos** producidos estequiométricamente en la reacción.

Se cumple entonces:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \approx \Delta U + \Delta nRT \qquad \textbf{6.3}$$

Cuando se trata de sistemas condensados, con los reactivos y productos en fase sólida y/o líquida, el trabajo externo de volumen despreciable frente a ΔU y en este caso también el calor absorbido por el proceso en fases condensadas queda determinado solamente por los estados inicial y final y dentro del error de esta medida $\Delta H \approx \Delta U$.

6.2 Estado estándar

El estado estándar de una substancia a la temperatura especificada es su forma pura a presión unitaria de 1 bar (100000 Pa). Es posible emplear la unidad de 1 atm estándar, correspondiente a 101325 Pa, para identificar ese estado. La presión correspondiente al estado estándar se indica como $p^{\varnothing}$. En el caso de las energías internas y entalpías molares de reacción se indican como $\Delta U_m^{\varnothing}$ y $\Delta H_m^{\varnothing}$, respectivamente. No solamente se aplica a variables termodinámicas. Por ejemplo, el volumen molar de una sustancia en estado estándar se representa como $V_m^{\varnothing}$, su capacidad calorífica molares como $C_{v,m}^{\varnothing}$ y $C_{p,m}^{\varnothing}$.

La temperatura no define el estado estándar, pero normalmente los valores de magnitudes termodinámicas se presentan a 298 K.

6.3 El experimento calorimétrico

Los calorímetros pueden clasificarse en sistemas abiertos, con transferencia de masa y en sistemas cerrados, sin transferencia de masa. A su vez, éstos pueden ser adiabáticos y no adiabáticos. Por otro lado, la transferencia de energía térmica puede llevarse a cabo en condiciones isotérmicas y no isotérmicas, donde se debe registrar el aumento de temperatura como función del tiempo durante el experimento.

Sobre estas consideraciones, los calorímetros suelen clasificarse como: (a) adiabáticos-isotérmicos (b) adiabáticos-no isotérmicos (c) no adiabáticos-isotérmicos (d) no adiabáticos-no isotérmicos (d) no diabáticos de barrido.

Los calorímetros adiabáticos (Fig. 6.1) se emplean para estudiar procesos en los cuales, como consecuencia de una reacción, se disipa una cierta cantidad de energía en períodos de tiempo relativamente prolongados. En el mercado existe una amplia variedad de equipos totalmente automatizados y registro digitalizado. En la gran mayoría de los casos se emplean muestras de unos pocos gramos, pero en los últimos 30 años se han desarrollado sistemas de detección en los cuales se requiere una menor cantidad de muestra y a su vez se ha incrementado la exactitud en las determinaciones de entalpías de reacción.

Un calorímetro del tipo *isoperibólico* es adecuado para determinar entalpías de combustión y de formación de sólidos y líquidos que contienen principalmente C, H, O y N. Lo deseable es que este dispositivo funcione en condiciones **adiabáticas.** En su interior se coloca la bomba calorimétrica (o reactor) de unos 300-400 cm^3 fabricada de acero inoxidable, en cuyo interior tendrá lugar la reacción. En caso de reacciones de combustión es necesario el ingreso de oxígeno y conexiones eléctricas para permitir que circule corriente para disparar la reacción. El reactor debe estar aislado eléctricamente y el cambio de energía asociado con la reacción se distribuye dentro del calorímetro modificando su estado térmico. Si el calorímetro está térmicamente aislado del exterior, puede minimizarse la transferencia de energía desde su interior hacia el exterior o a la inversa (situación que debe satisfacer un calorímetro **adiabático**).

Debemos observar los siguientes aspectos:

- ✓ Al diseñar este equipo, en su interior debe existir una parte (reactor) en el que tiene lugar la reacción con la consecuente variación de energía (ΔU o ΔH). Todos los cambios térmicos ocurren dentro del calorímetro Si la reacción es exotérmica, ésta se debe distribuir entre las partes que constituyen el equipo.
- ✓ Teóricamente, no debe haber pérdida de energía o transferencia de energía desde el interior o hacia el exterior del calorímetro.
- ✓ Como consecuencia de la reacción, el calorímetro debe experimentar un cambio en su estado térmico (que se comprueba por un aumento de su temperatura ΔT, la que puede registrarse con un termómetro).
- ✓ Todo calorímetro posee una capacidad calorífica, que resulta de la contribución de todos los calores específicos de las partes con las cuales ha sido construido –no se considera en esta contribución a los reactivos estudiados ni a los productos de la reacción-.,

$$\Sigma n_i.C_{im}$$

En esta ecuación, n_i es el número de moles de cada uno de los materiales empleados y C_{im} su capacidad calorífica molar. Esta suma puede ser reemplazada por una cantidad equivalente **E** que se conoce como la capacidad calorífica del calorímetro, o **equivalente del calorímetro E o equivalente en agua del calorímetro.**

Se pueden verificar alguna de las siguientes situaciones para un experimento en condiciones adiabáticas:

Caso 1: reacción química en un recipiente a volumen constante

$$\mathbf{E.\Delta T + \Delta U = 0} \qquad \mathbf{6.4}$$

Caso 2: reacción química en un dispositivo a presión constante

$$\mathbf{E.\Delta T + \Delta H = 0} \qquad \mathbf{6.5}$$

En el lenguaje coloquial a la magnitud $E.\Delta T$ se la suele llamar el "calor absorbido", pero dentro del calorímetro el proceso transcurre en condiciones

adiabáticas.

Sin embargo, esta expresión debe entenderse como la masa de agua que multiplicada por su calor específico a la temperatura del experimento se corresponde exactamente con la cantidad de calor que debería suministrársele para que el incremento de temperatura coincida con el medido en el calorímetro (ΔT) y en consecuencia se corresponda con la misma cantidad de energía $E.\Delta T$ que proviene de reacción química estudiada (Ec. 6.4 y 6.5). A la magnitud E se le llama constante del calorímetro y depende en cierta medida de la temperatura a la que se realiza el experimento.

Como la cantidad de energía proveniente de la reacción química depende de cuánto reactivo se emplee, su masa debe ser tal que permita un aumento razonable de temperatura. Así, que si se toman n moles del reactivo, y ΔU_m o ΔH_m son los cambios por mol de reacción, entonces las Ec. 6.4 y 6.5 deben reescribirse de la siguiente manera

$$E.\Delta T+n.\Delta U_m=0 \qquad \textbf{6.6}$$

$$E.\Delta T+n.\Delta H_m=0 \qquad \textbf{6.7}$$

Luego, si se conoce E y se mide el incremento de temperatura, puede evaluarse ΔU_m o ΔH_m, dependiendo de las condiciones experimentales en las que se realiza el estudio

En el caso de combustiones, en donde uno de los reactivos es oxígeno, es de uso común realizarlas a volumen constante en un recipiente cerrado (por ejemplo, las denominadas bombas tipo Mahler o de Parr) colocado al efecto dentro de un calorímetro aislado térmicamente.

En una combustión, si el proceso es exotérmico, la energía transferida desde el reactor al medio que le rodea (no al exterior), produce un aumento de temperatura ΔT en el calorímetro que se mide con el termómetro. El equivalente en agua del calorímetro E puede expresarse como un valor único o discriminarse en dos partes.

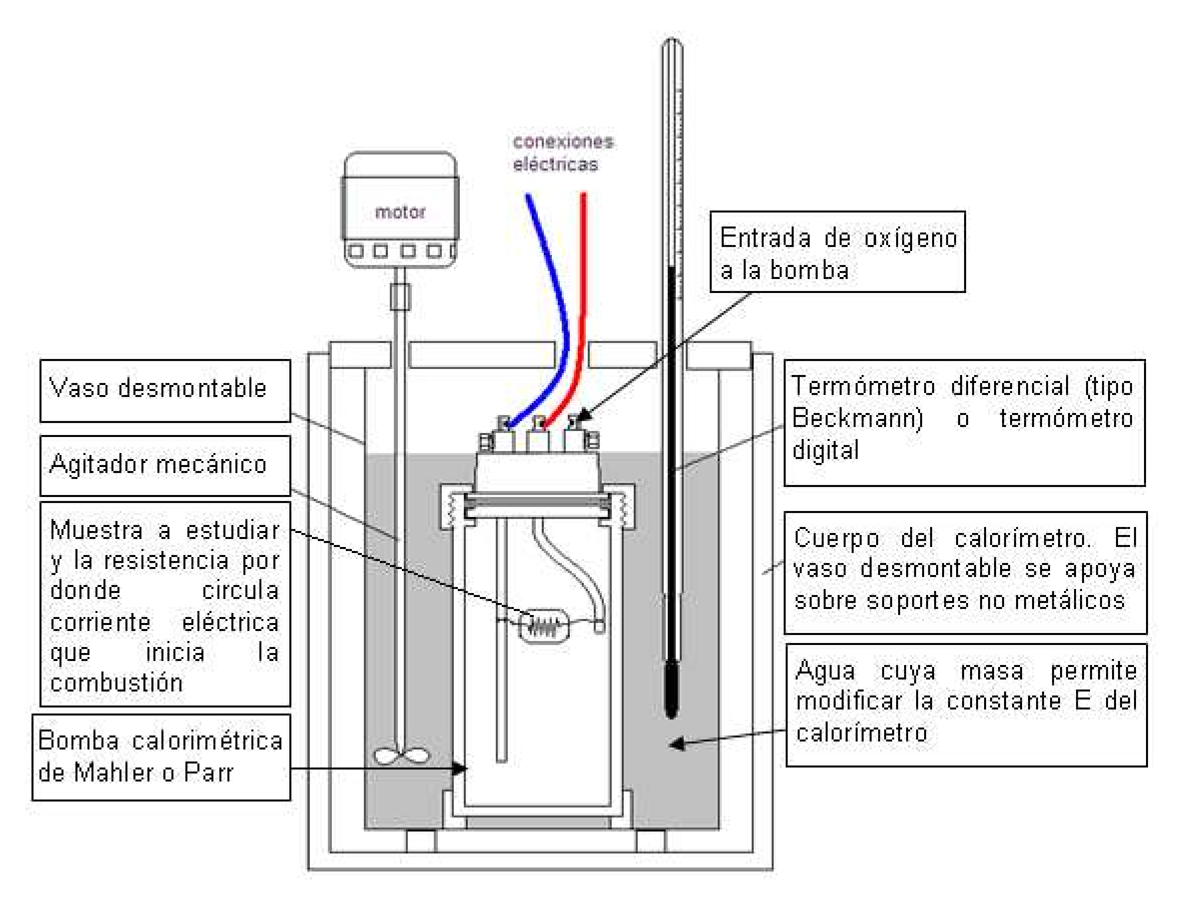


Fig.6.1: *Corte de un calorímetro mostrando los componentes mínimos de la misma y una bomba de Mahler o equivalente.*

Si en lugar de usar moles y capacidades calorífica molares de los constituyentes del calorímetro, se emplean sus masas y calores específicos, E = $\Sigma m_i.c_{im}$ pero el valor de E sigue siendo el mismo.

La masa de agua en la que se introduce el reactor puede ser variable de experimento a experimento. De esta forma, si m_{H2O} es la masa de agua que se introduce en el calorímetro y c_{H2O} su calor específico a la temperatura del experimento, la suma previa puede descomponerse de la siguiente forma:

$$E = \Sigma m_i.c_{im} = (m_{H2O}.c_{H2O} + \Sigma\, m_j.c_j) = (m_a + E')\, c_{H2O} \qquad \textbf{6.8}$$

En esta expresión, m_i ,y c_i son las masas y los respectivos calores específicos de todas las partes del sistema que sufren el aumento de temperatura ΔT; m_a es la masa de agua colocada en el calorímetro y c su calor específico (≈ 1 cal / ºC.g). La suma de las masas por los respectivos calores específicos de las distintas partes del calorímetro que sufren el aumento de temperatura ΔT se conoce también como la constante del calorímetro ($E'.c_{H2O} = \Sigma m_j.c_j$). Se lo

determina experimentalmente realizando una serie de experiencias, quemando una sustancia de entalpía de combustión conocida (por ejemplo, ácido benzoico, sacarosa, naftaleno, etc.) atento a las especificaciones establecidas en las normas ISO o IRAM correspondientes.

Las normas IRAM recomiendan que en este tipo de experimentos en el interior de la bomba se introduzcan del orden de 1 mL de agua. Esto asegura una atmósfera saturada en vapor de agua y un medio para, que en el caso de producirse óxido nítrico por la presencia de compuestos nitrogenados, éste pueda disolverse en H_2O formando iones NO_3^-, cuya determinación se facilita desde el punto de vista analítico.

6.4 Corrección de la temperatura en el experimento calorimétrico

En la práctica, las medidas están sujetas a una serie de correcciones a considerar en el análisis de los resultados experimentales. Las mismas se basan en el clásico método desarrollado en el siglo XIX por Henry V. Ragnault (Francia, 1810-1878) y Leopold Pfaundler (Austria, 1838-1920). Los equipamientos modernos poseen incluidos este análisis en forma automatizada, y los termómetros electrónicos que se emplean permiten lecturas con una precisión de 0,0001℃. La periodic idad de las lecturas digitales suele ser cada 6 segundos en algunos de estos equipos.

La razón por la cual es necesario realizar estas correcciones en los calorímetros se debe a que la separación entre las paredes del calorímetro de su entorno no cumple estrictamente con la condición de ser estrictamente adiabáticas, a lo que debe sumarse a que la energía que se libera dentro del reactor no se transfiere inmediatamente a las otras partes del calorímetro.

Las normas ASTM, DIN, ISO, etc. a las que se ajustan los calorímetros comerciales usan el criterio de Ragnault-Pfaundler (DIN 51900) para la corrección de temperatura. Existen otros criterios que no se discutirán en este texto.

En un calorímetro perfectamente adiabático debe observarse el cambio que se esquematiza en la Fig.6.8,

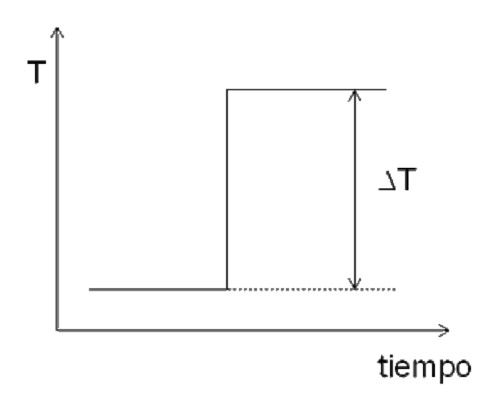


Fig. 6.8: *Comportamiento temporal de la temperatura en un calorímetro ideal.*

En la Fig. 6.8 se esquematiza el caso ideal: La reacción va acompañada con transferencia instantánea de energía a las distintas partes del calorímetro que se considera perfectamente adiabático. Luego, no hay pérdida de energía como calor y el ΔT es la diferencia de temperaturas que se lee antes de iniciar la reacción y luego que se ha completado.

Si el calorímetro está separado de su entorno por una cubierta perfectamente adiabática pero la transferencia de energía no es instantánea y hay que esperar un tiempo para alcanzar el equilibrio térmico dentro del calorímetro, debería observarse una evolución temporal como la que se esquematiza en la Fig. 6.9,

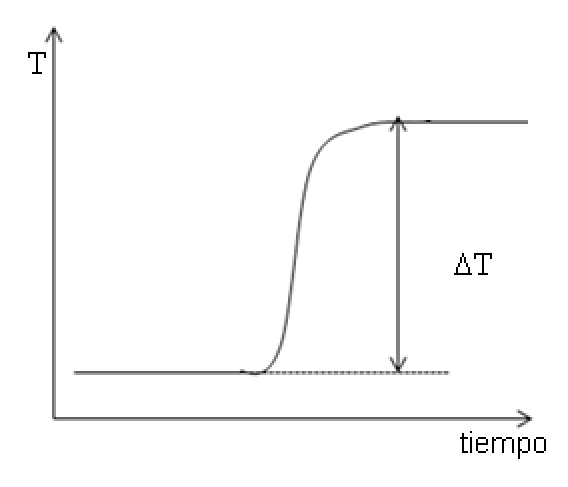


Fig. 6.9: *Comportamiento de la temperatura en función del tiempo en un calorímetro perfectamente adiabático.*

La reacción ocurre con desfasaje en el tiempo entre la reacción y el equilibrio térmico dentro del calorímetro. *No hay pérdida de energía como calor (adiabático ideal).*

El ΔT es la diferencia de temperaturas que se lee antes de iniciar la reacción y luego de alcanzado el equilibrio térmico. No es necesario realizar correcciones por transferencia de calor con el entorno.

En un experimento real hay tres casos posibles que pueden llegar a observarse. Las mismas se esquematizan en las Fig. 6.10 a 6.12. Cómo el calorímetro no es perfectamente adiabático se observa transferencia de energía bajo la forma de calor entre el calorímetro y su entorno. La dirección del flujo de calor depende de la temperatura del entorno o ambiente (Ta) y de la temperatura en el calorímetro (en el interior del mismo se supone que la agitación constante permite que esté la temperatura definida T).

Es importante tener en cuenta que la reacción de combustión en sí misma tiene lugar en una escala de tiempo del orden de los milisegundos, de manera que los cambios que se observen siempre corresponderán a procesos de transferencia de energía en el calorímetro y de transferencia de energía bajo la forma de calor entre el calorímetro y el entorno.

Este es el caso de los calorímetros adiabáticos. Para asegurar esta condición, los equipos comerciales trabajan con dos vasos, uno interno y otro externo separados por una pared adiabática. El diseño del equipo es similar al que se muestra en la Fig. 6.1. Durante el experimento, se mantiene la misma temperatura entre ambos vasos, con lo que se minimiza la pérdida de energía hacia el exterior.

Caso 1

La temperatura ambiente es menor que la temperatura del calorímetro durante toda la experiencia. En este caso, debe esperarse un comportamiento de este tipo

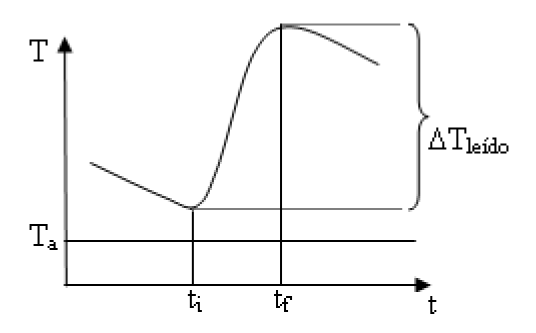


Fig. 6.10: *T ambiente menor que la T del calorímetro*

En este caso se esquematiza la evolución temporal T vs tiempo donde el calorímetro transfiere energía desde su interior hacia el entorno, antes del comienzo de la reacción ($t< t_i$), durante el intervalo de tiempo $t_i< t <t_f$ en el que la energía liberada en la bomba se distribuye en el interior del calorímetro y luego de finalizada la transferencia ($t > t_f$).

En este caso, el $\Delta T_{leído}$ es menor que el que se hubiera observado en un experimento perfectamente adiabático.

Caso 2

La temperatura ambiente es mayor que la temperatura del calorímetro durante toda la experiencia. En este caso, debe esperarse un comportamiento del tipo esquematizado en la Fig. 6.11,

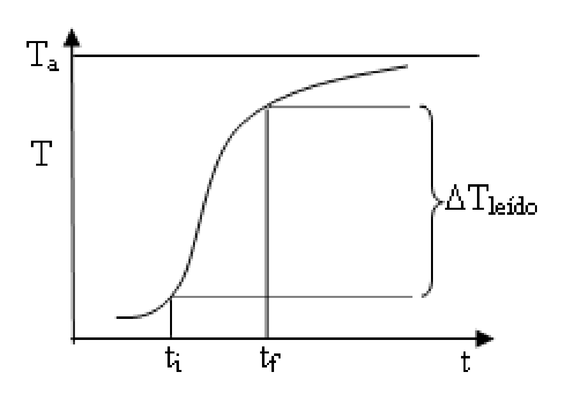


Fig. 6.11: *T ambiente mayor que la T del calorímetro*

En este caso el calorímetro absorbe energía bajo la forma de calor desde el entorno, durante todo el proceso.

En consecuencia, el $\Delta T_{leído}$ es mayor que el que se hubiera observado en un experimento perfectamente adiabático.

Caso 3

En este caso, la temperatura ambiente se encuentra entre la inicial y final en el calorímetro.

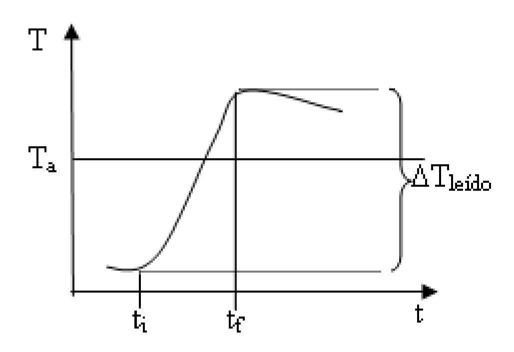


Fig. 6.12: *T ambiente menor que la T del calorímetro*

En el caso esquematizado en la Fig. 6.12, la evolución temporal T vs tiempo es característico de un experimento donde el calorímetro absorbe energía bajo la forma de calor desde el entorno en una parte del proceso, y luego cede energía bajo la forma de calor desde el interior hacia el entorno...

En este caso, el $\Delta T_{leído}$ es del orden de la variación que se hubiera observado en un experimento perfectamente adiabático.

En los distintos casos es necesario realizar la corrección en la temperatura a ser empleada en las ecuaciones para determinar el ΔU_m o el ΔH_m de reacción dependiendo de las condiciones de trabajo (a V o a p constantes, respectivamente).

6.5 Ley de enfriamiento de Newton. Método de Regnault-Pfaundler

Cuando existe transferencia de energía bajo la forma de calor vale la ley de Newton (llamada de enfriamiento). Para que este proceso tenga lugar, debe existir entre el sistema y su entorno una diferencia de temperatura, como en los casos 1 a 3 previamente analizados.

Esta ley se escribe como se expresa en la Ec. 6.9a,

$$\delta Q = k[T_c - T(t)]dt \gtrless 0 \qquad \textbf{6.9a}$$

Aquí T(t) es la temperatura del sistema al tiempo T, dt es el intervalo de tiempo donde se realiza la observación y k es una constante característica del sistema en estudio, que debe ser evaluada experimentalmente para cada equipo. En el marco de esta ecuación, si T>Ta, el calor transferido se considera positivo si el flujo de calor va desde el calorímetro hacia el entorno.

La cantidad de calor transferida se debe evaluar considerando la integral

$$Q = k\int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)]dt \gtrless 0 \qquad \textbf{6.9b}$$

Esta cantidad de calor se traduce en una diferencia entre las temperaturas medidas respecto a las esperables para un calorímetro idealmente adiabático. Llamemos $\Delta\theta$ a esta diferencia.

$$Q = E\Delta\theta = k\int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)]dt \gtrless 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta\theta = \frac{k}{E}\int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)]dt \gtrless 0$$

$\Delta\theta$ debe sumársele con su signo al incremento de temperatura leído para obtener el incremento corregido, de manera que $\Delta T = \Delta T_{leído} - \Delta\theta$. Luego,

$$\Delta\theta = \frac{k}{E}\int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)]dt = k'\int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)]dt \qquad \Rightarrow \quad k' = \frac{k}{E} \qquad \textbf{6.9c}$$

Es posible resolver la integral por un tratamiento numérico o en forma gráfica basados en método de Regnault-Pfaundler (o equivalente).

Para comprender cómo se aplica este método, debe tenerse en cuenta que en estos experimentos, la agitación y la transferencia de calor entre el calorímetro y el entorno gobierna los cambios de temperatura antes del tiempo de inicio de la reacción, t_i, y después del tiempo t_f. El período de reacción está siempre en el intervalo (t_i-t_f), donde las contribuciones ya indicadas están presentes. Dividiremos el análisis en estas dos regiones

Región $t<t_i$: Si T_c es la temperatura de la carcasa del calorímetro al comienzo de la experiencia (ésta puede ser la ambiente), se debe aplicar la ley de enfriamiento de Newton. En este caso si *g* es la velocidad de cambio temporal de la temperatura, se cumple

$$g = \frac{dT}{dt} = u + k'(T_c - T) \qquad \textbf{6.9d}$$

En esta ecuación, *u* representa la contribución de la agitación en el interior del calorímetro, que se supone constante, y k' es la constante de enfriamiento definida por la Ec. 6.9c. Sea T_∞ es la temperatura que alcanzará el sistema como consecuencia de la permanente agitación en el equipo. $T_c < T_\infty$, pues -

que se supondrá constante-, cuando $t \rightarrow \infty$, $g \rightarrow 0$. Luego, $u=-k(T_c - T_\infty)$, por lo que reemplazando,

$$g = \frac{dT}{dt} = k' \cdot (T_\infty - T) \qquad \textbf{6.9e}$$

Región $t_i<t<t_f$: La integración de la Ec. 6.9e permite escribir

$$\Delta\theta = k' \int_{t_i}^{t_f} (T_\infty - T)dt = k' \cdot T_\infty (t_f - t_i) - k' \int_{t_i}^{t_f} T\,dt \qquad \textbf{6.9f}$$

En la Ec. 6.9f, la integral $\int_{t_i}^{t_f} T\,dt$ se puede reemplazar por su valor medio. Llamando T_m a la temperatura media en el intervalo t_i-t_f,

$$T_m = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} T\,dt \qquad \textbf{6.9g}$$

De esta manera, se obtiene

$$\Delta\theta = k' \cdot (T_\infty - T_m) \cdot (t_f - t_i) \qquad \textbf{6.9h}$$

La integral en la Ec. 6.9g se resuelve por métodos numéricos.

6.6 Calorimetría de titulación isotérmica

Este tipo de técnica permite estudiar procesos en los que participan biomoléculas. La reacción, que se estudia en solución, se inicia por el agregado de un componente que interactúa con otro, siendo un método de titulación. Dependiendo de si el proceso es exotérmico o endotérmico, un sistema de control automático compensa las desviaciones de las condiciones isotérmicas. Las medidas permiten en un único experimento determinar para la interacción entre ligandos y biomoléculas, constantes de afinidad o de unión (binding constants), la estequiometría de la unión mediante la determinación del punto de equivalencia durante la titulación calorimétrica, los aumentos de entalpía y entropía asociados.

Un esquema básico se presenta en la Fig. **6.13a**. El mismo consta de una celda de referencia

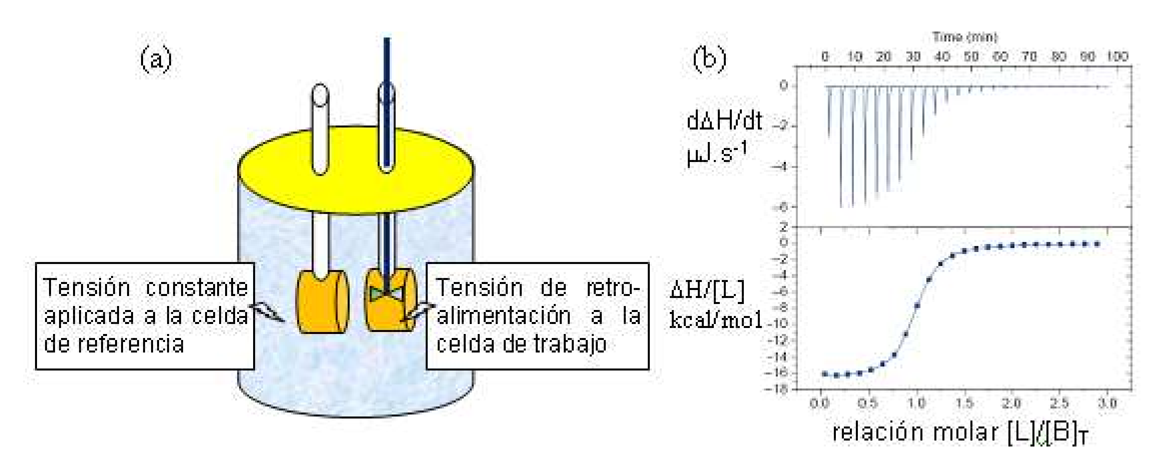


Fig. 6.13: *(a) Esquema básico de un equipo de calorimetría de titulación isotérmica. (b) respuesta típica observada en este tipo de experimentos de la unión de un ligando L con una biomolécula B.*

El cambio de entalpía por mol de ligando se representa contra la relación de la concentración del ligando [L] a la concentración total de biomolécula.

En este tipo de equipo, se trabaja en condiciones adiabáticas. En la celda de referencia se aplica una tensión constante La excitación de un circuito de activación permite aplicar una tensión variable a la celda de trabajo, permitiendo mantener una diferencia de temperatura muy pequeña entre ambas celdas de manera que la temperatura es prácticamente constante. La tensión de retroalimentación define la línea de base en este tipo de experimentos. Si el proceso es exotérmico, la energía disipada provoca una disminución de la tensión de retroalimentación. Lo opuesto ocurre en las reacciones endotérmicas. Durante estos experimentos se mide las diferencias de temperatura entre las celdas y la pared del calorímetro.

En un experimento estándar a presión y temperatura constante, se introduce un volumen de solución que contiene un ligando en cantidades controladas, el cual interactúa con una biomolécula contenida en un determinado volumen. Las inyecciones están separadas por períodos de tiempo para garantizar que se haya alcanzado el equilibrio en esa etapa. Se mide la energía puesta en juego por mol de ligando agregado como función de la relación de moles de ligando agregados a moles totales biomolécula. Una respuesta típica se observa en la Fig. 6.13a. La integración del área bajo cada pico es la energía puesta en juego en el proceso, la que dividida por la cantidad de ligando expresa el cambio de energía por mol de ligando. El agregado de volúmenes crecientes de solución

conteniendo el ligando se realiza hasta que los cambios térmicos no sean significativos. Normalmente se deben obtener curvas sigmoideas como la que se observa en la Fig. 6.13b, donde se esquematiza la titulación de una biomolécula por un ligando. El punto de inflexión define el número estequiométrico (estequiometría de la unión) entre el ligando y la biomolécula. La pendiente en el punto de inflexión define la constante de afinidad, por lo que puede determinarse la energía libre de reacción. El estudio a distintas temperaturas permite obtener el cambio de capacidades caloríficas del proceso analizado.

Mayores detalles de este tipo de técnica se puede hallar en las siguientes referencias: (a) M. Forstner, C. Berger and T. Wallimann, FEBS Lett, **461** (1999) 111-114, (b) Jean-Pierre E. Grolier and José Manuel del Río, J. Chem. Thermodynamics, **55** (2012), 193-202 (c) Sara Núñez, Jennifer Venhorst and Chris G. Kruse, Drug Discovery Today, **17,** (2012) 10-22.

6.7 Medida del cambio de entalpía

Diferencias entre ΔH y ΔU.

Para una reacción química a presión y temperatura constante, cuando hay gases involucrados se puede recurrir a la Ec. 6.3:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \approx \Delta U + \Delta nRT$$

Δn es el cambio en el número de moles gaseosos estequiométricos en la reacción. Para la estimación, se admitió comportamiento ideal de los gases.

$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(L) \qquad \mathbf{\Delta_f H_m{}^{\varnothing}{}_{298K}} = \mathbf{-285{,}838}\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta n = -3/2$$

$$\Delta H^{\varnothing} - \Delta U^{\varnothing} = -3/2\ RT = \mathbf{-3{,}72}\ kJ\ mol^{-1} \quad a \quad T = 298{,}16\ K$$

Para la reacción

$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g) \qquad \mathbf{\Delta_f H_m{}^{\varnothing}{}_{298K}} = \mathbf{-241{,}82}\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta n = -1$$

$$\Delta H^{\varnothing} - \Delta U^{\varnothing} = -1.RT = \mathbf{-2{,}48}\ kJ\ mol^{-1} \quad a \quad T = 298{,}16\ K$$

La diferencia entre los cambios de entalpía asociados a la formación de agua gaseosa y agua líquida es la entalpía de vaporización del agua líquida en esas condiciones de presión y temperatura.

6.8 Variación de la entalpía con la temperatura

Como se ha visto, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$. Luego, dH = C_p dT

La integración de esta ecuación tiene la forma

$$H(T) = C + \int C_p dT \qquad \textbf{6.10}$$

En general, la capacidad calorífica depende de la temperatura, y para describir este comportamiento se han propuesto distintos tipos de relaciones. Una de las posibles se indica en la Ec. 6.11,

$$C_p = a + b.T + \frac{c}{T^2} + ... \qquad \textbf{6.11}$$

Los coeficientes que figuran en esta ecuación para C_{pm} en general dependen de la presión. No tendremos en cuenta esta dependencia en nuestros análisis a menos que se indique lo contrario. Luego, debe resolverse la integral

$$H(T) = C + \int \left(a + b.T + \frac{c}{T^2} + .. \right) dT$$

El resultado de la integral indefinida es

$$H(T) = C + a + \frac{1}{2} b.T^2 - \frac{c}{T} + .. \qquad \textbf{6.12}$$

La constante C no puede calcularse. El incremento de entalpía entre dos temperaturas T_1 y T_2 está dado por:

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b.(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + .. \qquad \textbf{6.13}$$

6.9 Ecuación de Kirchhoff

Consideremos un proceso A → B, para las cuales se conoce la dependencia de sus respectivas capacidades caloríficas con la temperatura.

La Ec. 6.10 nos dice que la entalpía es una función monótona creciente de la temperatura siempre que no existan discontinuidades en el intervalo de temperaturas de trabajo, tal como cambios de fase de los reactivos y/o de los productos. Esto puede ocurrir si el intervalo de temperatura de trabajo es muy amplio.

En la Fig. 6.14 se esquematiza el comportamiento de H versus T para la sustancia o estado A. Como la entalpía no es una magnitud que pueda conocerse en forma absoluta en un estado dado, el valor de C será desconocido en las Ec. 6.10 o Ec. 6.11, pero la diferencia H(T)-C = $\int C_p dT$ es siempre evaluable. Si se conoce la entalpía de la reacción A→B a una temperatura y presión determinada, entonces la posición relativa de la entalpía de la sustancia o estado B respecto de A queda definida. La dependencia de la entalpía de B con la temperatura se puede resolver aplicando, por ejemplo, la Ec. 6.13.

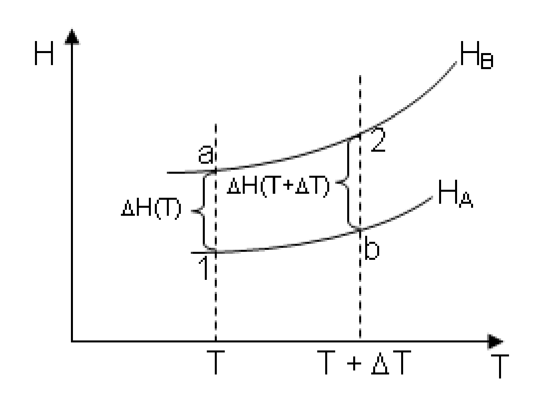


Fig. 6.14: *Variación esquemática de las entalpías de dos estados A y B.*

Consideremos ahora el proceso

A(T) → B(T+ΔT)

Los estados involucrados se indican como 1 y 2 en la Fig. 6.14.

La lectura de los dos gráficos a cada temperatura permite evaluar directamente la diferencia de entalpías entre A y B, en este caso ΔH(T) y ΔH(T+ΔT).

Interesa ahora evaluar cómo se modifica esta diferencia con la temperatura.

La entalpía es una función de estado, de manera que la entalpía en el estado 2, $H_2 = H_B(T+\Delta T)$ puede escribirse como

$$H_2(T+\Delta T) = \Delta H_{1\to b} + \Delta H(T+\Delta T) = \Delta H(T) + \Delta H_{a\to 3}$$

Pero sabemos que

$$\Delta H_{1\to b} = \int_T^{T+\Delta T} C_{pA} dT \qquad \text{y} \qquad \Delta H_{a\to 2} = \int_T^{T+\Delta T} C_{pB} dT$$

Las capacidades caloríficas en estas expresiones son molares. Reemplazando

y reordenando la ecuación correspondiente para la entalpía en el estado 2, H_2,

$$\Delta H(T+T) - \Delta H(T) = \int_T^{T+\Delta T} (C_{pB} - C_{pA})dT = \int_T^{T+\Delta T} \Delta C_p dT$$

El término a la izquierda es el resultado de la integración de dΔH,

$$\int_T^{T+\Delta T} d\Delta H = \Delta H(T+\Delta T) - \Delta H(T) = \int_T^{T+\Delta T} \Delta C_p dT$$

Como $d\Delta H = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p dT$, entonces $\int_T^{T+\Delta T} d\Delta H = \int_1^2 \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p dT = \int_T^{T+\Delta T} \Delta C_p dT$

Comparando términos,

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p \qquad \textbf{6.14}$$

Esta expresión es conocida como ecuación de Kirchhoff. La misma permite observar qué factores influyen en la dependencia con la temperatura del aumento de entalpía en una reacción.

Existe una segunda ecuación para la dependencia del aumento de energía interna ΔU con la temperatura. Un análisis similar al previo conduce a la siguiente expresión

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \qquad \textbf{6.15}$$

Cualquiera de estas ecuaciones está definida si en el intervalo de trabajo no existe cambio de fases.

Nota histórica*: Gustav R. Kirchhoff (1824-1887) fue una figura destacada en el campo de la física de mediados del siglo XIX. Sus contribuciones abarcaron la electricidad (leyes de Kirchhoff de los circuitos eléctricos), óptica, espectroscopía y la emisión de radiación del cuerpo negro, además de sus contribuciones al estudio del efecto de la temperatura sobre los cambios energéticos en las reacciones químicas. Conjuntamente con Robert Bunsen (1811-1899) descubrió los elementos Cs y Rb por métodos espectroscópicos.*

6.10 Análisis del efecto de la temperatura sobre la entalpía de reacción

La dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica en un amplio intervalo de temperatura a partir del 0 K presenta comportamientos variables.

En la Fig. 6.14 se esquematiza el comportamiento de C_p de una sustancia pura, mientras que en la Fig. 6.15 como debe ser la dependencia de la entalpía en un amplio intervalo de temperatura desde el 0 K.

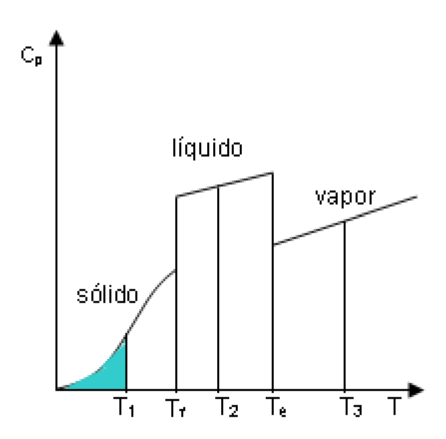


Fig. 6.15: *Dependencia de Cpm con la T para una sustancia pura. Las discontinuidades corresponden a cambios de fases. En estos cambios no está definida Cpm pero si las Cpm de la sustancia en cada fase.*

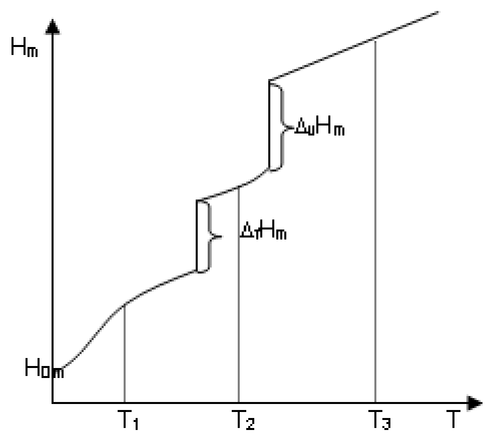


Fig. 6.16: *Dependencia de Hm con la T para una sustancia pura. En las discontinuidades, la diferencia de las entalpías corresponde al valor de los cambios de fases. La Hm es siempre una función monótona creciente de la temperatura. H0,m no se conoce.*

En la Fig. 6.15 están representados los comportamientos de las capacidades caloríficas de un sólido entre 0 y la temperatura de fusión T_f, luego la de la fase líquida hasta la temperatura de ebullición T_e, y para la fase gaseosa a temperaturas superiores. La entalpía molar a la temperatura T_1 estará dada por

$$H_m(T_1) = H_{0,m} + \int_0^{T_1} C_{m,psólido}\, dT = H_{0,m} + \text{área}$$

Como $H_{0,m}$ no se conoce, se puede elegir un origen arbitrario. Este parámetro representa la entalpía de la sustancia sólida en el 0 K. A la temperatura T_2,

$$H_m(T_2) = H_{0,m} + \int_0^{T_f} C_{m,psólido}\, dT + \Delta_f H_m + \int_{Tf}^{T_2} C_{m,plíquido}\, dT$$

Ahora hay que integrar desde 0K hasta la temperatura de fusión T_f, considerar la entalpía (molar) de fusión ΔH_f y sumar el incremento para calentar a la sustancia desde la T_f hasta T_2.

Finalmente, si estamos interesados en evaluar la entalpía molar a la temperatura T_3, entonces debemos escribir (se omite el subíndice m en todas la expresiones)

$$H(T_3) = H_0 + \int_0^{T_f} C_{p,sólido} dT + \Delta H_f + \int_{Tf}^{T_e} C_{p,líquido} dT + \Delta H_v + \int_{T_e}^{T_3} C_{p,vapor} dT$$

Aunque los valores individuales de H no pueden ser evaluados, la diferencia de los valores de las ordenadas del gráfico de H vs T con H_0 da directamente la diferencia de entalpía de la sustancia respecto de su valor en el 0 K.

Es importante observar en la Fig. 6.16 que la entalpía de la sustancia a la temperatura de fusión o de ebullición no está definida a menos que se indique la naturaleza de la fase en la que se encuentra debido a la una discontinuidad en los valores de esta función. La magnitud de esta discontinuidad corresponde al aumento de entalpía entre las fases involucradas.

Si la presión es la del estado estándar, entonces las respectivas magnitudes deberán escribirse como $H^{\varnothing}$ y $C_p^{\varnothing}$.

El gráfico que se esquematiza en las Fig. 6.15 y 6.16 valen en condiciones de presión de trabajo constante. Si se modifica la presión no sólo cambian las temperaturas de los cambios de fases, sino que también lo hacen las capacidades caloríficas involucradas, aunque estas últimas en una menor extensión.

Es posible esquematizar el comportamiento de la entalpía de reacción a partir del análisis de los comportamientos individuales de reactivos y productos en una reacción química, tal como se observa en las Fig. 6.15 y 6.16.

Consideraremos para ello el proceso químico A → B a una dada presión, por ejemplo, la presión del estado estándar $p^{\varnothing}$. Debido a que las magnitudes propias de A difieren de las de B, será posible construir un gráfico para el reactivo A, por ejemplo, similar al que se ve en la Fig. 6.15; luego, conociendo la entalpía de reacción $\Delta_r H_m^{\varnothing}(T)$ a una temperatura T, será posible trazar el diagrama que describe cómo se comporta H_B a las distintas temperaturas. Observar que las diferencias de las entalpías entre A y B a cada temperatura es la entalpía de la reacción estudiada. Hay que tener presente que los cambios de fase de cada sustancia ocurrirán a distintas temperaturas y esto determina algunas diferencias que se desean estudiar (Fig.6.17 y Fig. 6.18).

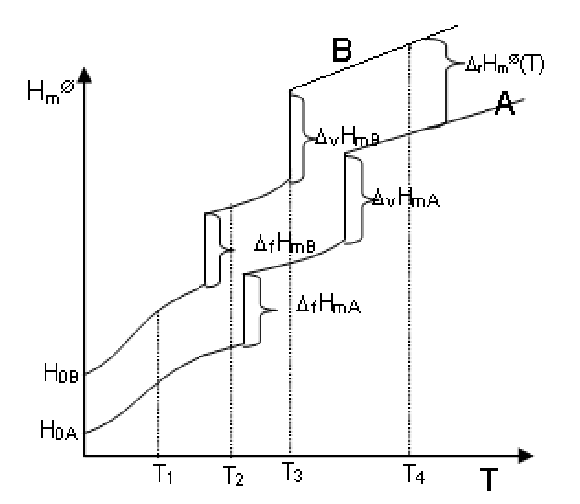


Fig. 6.17: *Dependencia de Hm con la T para las sustancias A y B. Debe observarse que es necesario especificar la fase de cada especie para que quede determinada la diferencia de entalpías.*

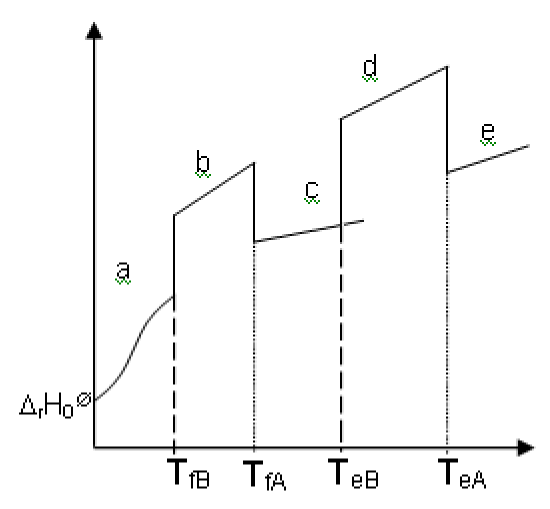


Fig. 6.18: *Dependencia del ΔHm ∅ con la T para el proceso A → B. El diagrama es esquemático y responde a la Fig. 20a. Se observa como las entalpías de cambio de fase determinan el cambio neto.*

En las distintas regiones y a las temperaturas indicadas, los procesos que deberían observarse son los siguientes:

<u>Región a</u>: $0<T_1<T_{fB}$ la reacción que tiene lugar es: A(s) → B(s) y el cambio entálpico corresponde a este proceso, esto es $\Delta_r H^{\varnothing}(0<T_1<T_{fB}) = H^{\varnothing}_{B(s)}(T_1) - H^{\varnothing}_{A(s)}(T_1)$. En este caso, tendremos

$$\Delta H^{\varnothing}(T_1) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_1} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT$$

<u>T=TfB</u>: Debido al cambio de fase, es necesario especificar la naturaleza del proceso estudiado

Situación 1: A(s) → B(s) $\Delta_r H_1^{\varnothing}(T_{fB}) = H^{\varnothing}_{B(s)} - H^{\varnothing}_{A(s)}$

$$\Delta H_1^{\varnothing}(T_{fB}) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_{fB}} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT$$

Situación 2: A(s) → B(l) $\Delta_r H_2^{\varnothing}(T_{fB}) = H^{\varnothing}_{B(l)} - H^{\varnothing}_{A(s)} = \Delta_r H_1^{\varnothing}(T_{fB}) + \Delta H^{\varnothing}_{fB}$

$$\Delta H_2^{\varnothing}(T_{fB}) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_{fB}} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{fB}$$

<u>Región b</u>: $T_{fB} < T_2 < T_{fA}$- En esta región, la reacción que tiene lugar es A(s) → B(l) y el cambio entálpico será: $\Delta_r H_2^{\varnothing}(T_2) = H^{\varnothing}_{B(l)}(T_2) - H^{\varnothing}_{A(s)}(T_2)$

$$\Delta H^{\varnothing}(T_2) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_{fB}} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{fB} + \int_{T_{fB}}^{T_2} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT$$

T=T$_{fA}$: Ahora es el compuesto que experimenta el cambio de fase, de sólido a líquido. No especificar el estado de agregación a de A genera una incertidumbre en el valor de la entalpía de reacción que coincide con el $\Delta H^{\varnothing}_{fA}$

Situación 1: A(s) → B(l) $\Delta_r H_1^{\varnothing}(T_{fA}) = H^{\varnothing}_{B(l)} - H^{\varnothing}_{A(s)}$

$$\Delta H_1^{\varnothing}(T_{fA}) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_f} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{fB} + \int_{TfB}^{T_{fA}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT$$

Situación 2: A(l) → B(l) $\Delta_r H_2^{\varnothing}(T_{fB}) = H^{\varnothing}_{B(l)} - H^{\varnothing}_{A(l)} = \Delta_r H_1^{\varnothing}(T_{fA}) + \Delta H^{\varnothing}_{fA}$

$$\Delta H_2^{\varnothing}(T_{fA}) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_f} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{fA}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A}$$

Región c: Para este intervalo de temperatura, el proceso a estudiar es A(l)→B(l). El cambio entálpico será en este caso

$$\Delta H_2^{\varnothing}(T_{fA}) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_f} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{fA}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A} + \int_{Tf_A}^{T_3} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT$$

T=T$_{eB}$.- Al igual que en situaciones en las que existen cambios de fase, no especificarla introduce la incertidumbre asociada a ese proceso. Por lo tanto tenemos dos situaciones posibles:

Situación 1: A(l) → B(l)

$$\Delta H_1^{\varnothing}(T_{eB}) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_f} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{f_A}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A} + \int_{Tf_A}^{T_{e_B}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT$$

Situación 2: A(l) → B(g)

$$\Delta H_2^{\varnothing}(T_{eB}) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_f} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{f_A}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A} + \int_{Tf_A}^{T_{e_B}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_B}$$

Región d: En esta región la reacción que tiene lugar es A(l)→B(g)

$$\Delta H^{\varnothing}(T_3) = \Delta H_0^{\varnothing} + \int_0^{T_f} (C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{f_A}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A} + \int_{Tf_A}^{T_{e_B}} (C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_B} + \int_{Te_B}^{T_3} (C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT$$

T=T$_{eA}$.- Tenemos también dos situaciones con los mismos inconvenientes si no se especifica la naturaleza de las fases de reactivos y productos.

Situación 1: A(l) →B(g), luego

$$\Delta H_1^{\varnothing}(T_{eA}) = \Delta H_0{}^{\varnothing} + \int_0^{T_f}(C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{f_A}}(C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A} + \int_{Tf_A}^{T_{e_B}}(C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_B} + \int_{Te_B}^{Te_A}(C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT$$

Situación 2: A(g) → B(g).

$$\Delta H_2^{\varnothing}(T_{eA}) = \Delta H_0{}^{\varnothing} + \int_0^{T_f}(C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{f_A}}(C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A} + \int_{Tf_A}^{T_{e_B}}(C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_B} + \int_{Te_B}^{Te_A}(C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_A}$$

Región e: El proceso a estudiar a T$_4$ > T$_{eA}$, es la reacción en fase gaseosa A(g) → B(g)

$$\Delta H^{\varnothing}(T_4) = \Delta H_0{}^{\varnothing} + \int_0^{T_f}(C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{f_A}}(C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A} + \int_{Tf_A}^{T_{e_B}}(C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_B} + \int_{Te_B}^{Te_A}(C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_A} + \int_{TeA}^{T4}(C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(g)})dT$$

Existen varias opciones de escribir estos cambios. Por ejemplo, es posible escribir el cambio entálpico de la siguiente forma para T > T$_{eA}$,

$$\Delta H^{\varnothing}(T) = \Delta H *_0{}^{\varnothing} + \int_0^{T}(C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(g)})dT$$

La constante de integración $\Delta H *_0{}^{\varnothing}$ representaría el aumento de entalpía si las especies gaseosas pudiesen ser observadas en el 0 K. Es un parámetro que corresponde a una reacción hipotética, pero permite escribir de manera simplificada el aumento de entalpía. Es fácil verificar que

$$\Delta H *_0^{\varnothing} = \Delta H_0{}^{\varnothing} + \int_0^{T_f}(C^{\varnothing}_{pB(s)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_B} + \int_{TfB}^{T_{f_A}}(C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(s)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{f_A} + \int_{Tf_A}^{T_{e_B}}(C^{\varnothing}_{pB(l)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_B} + \int_{Te_B}^{Te_A}(C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT + \Delta H^{\varnothing}_{e_A} - \int_0^{TeA}(C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(l)})dT$$

En termodinámica es frecuente introducir constantes para escribir los cambios en funciones de estado, pero que no pesan en el valor final de la propiedad estudiada, ya que las funciones de estado no dependen de la convención adoptada.

En general si se conoce la entalpía de reacción para el proceso A(g)→B(g), digamos a 298 K y en el estado estándar, es muy común escribir

$$\Delta H^{\varnothing}(T) = \Delta H^{\varnothing}_{298K} + \int_0^T (C^{\varnothing}_{pB(g)} - C^{\varnothing}_{pA(g)})dT$$

Este tipo de ecuación debe aplicarse a regiones donde las sustancias no experimenten cambios de fase en el intervalo 298K a T.

9.11 Ecuación de Kirchhoff para la dependencia de $\Delta H^{\varnothing}$ con la temperatura

Estamos en condiciones de escribir de manera compacta los resultados previos. Si consideramos la variación de entalpía estándar de la reacción general

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$$

$$\Delta_r H^{\varnothing} = \delta H^{\Theta}_{m,D} + \gamma H^{\Theta}_{m,C} - \alpha H^{\Theta}_{m,A} - \beta H^{\Theta}_{m,B} \qquad \textbf{6.16}$$

De manera compacta, $\Delta_r H^{\varnothing}_m = \sum_k \nu_k H^{\varnothing}_{m,k}$, donde los υ_k son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, tomando positivo aquéllos de los productos y negativos los de los reactivos (así, $\upsilon_A = -\alpha$, $\upsilon_B = -\beta$, $\upsilon_C = \gamma$, $\upsilon_D = \delta$ para esta reacción general).

Si se diferencia la Ec. 6.16:

$$d(\Delta_r H^{\varnothing}) = d\left(\delta H^{\Theta}_{m,D} + \gamma H^{\Theta}_{m,C} - \alpha H^{\Theta}_{m,A} - \beta H^{\Theta}_{m,B}\right) = d\sum \nu_k H^{\Theta}_{m,k} = \left(\sum \nu_k C^{\Theta}_{p,m,k}\right).dT = \Delta C^{\Theta}_{p,m}.dT$$

Aquí, $\Delta_r C_p = \Sigma\, \upsilon_I\, C_{p,i}$.

Considerando por ejemplo, que para cada especie las capacidades caloríficas molares se pueden expresar como: $C_{p,m} = a + bT + c/T^2 + ...$, entonces la dependencia de $\Delta_r H^{\varnothing}$ con la temperatura será, como antes:

$$\int_1^2 d\Delta_r H^{\Theta}_m = \Delta_r H^{\Theta}_m(T_2) - \Delta_r H^{\Theta}_m(T_1) = \int_1^2 d\Delta_r C^{\Theta}_{p,m} = \Delta a.(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta b.(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + ..$$

En esta última expresión, $\Delta a = \Sigma \upsilon_k a_k$, $\Delta b = \Sigma \upsilon_k b_k$, $\Delta c = \Sigma \upsilon_k c_k$,etc.

9.12 Cambios de entalpía estándar en procesos físicos

Son las diferencias entre las entalpías estándar del estado final menos la del estado inicial. En la Tabla 6.5 se muestran distintos tipos de procesos y la nomenclatura recomendada.

Sin embargo, cuando corresponda se indicará la nomenclatura que se emplee en el análisis para enfatizar el tipo de proceso estudiado.

Tabla 6.5: *Nomenclatura recomendada para distintos procesos*

Transición	Proceso	Símbolo
Transición de fase	fase $\alpha \rightarrow$ fase β	$\Delta_t H$
fusión	$s \rightarrow l$	$\Delta_f H$
vaporización	$l \rightarrow g$	$\Delta_v H$
sublimación	$s \rightarrow g$	$\Delta_s H$
Mezcla de fluidos	sustancias puras $\rightarrow$ mezcla	$\Delta_{mez} H$
solución	soluto $\rightarrow$ solución	$\Delta_{sol} H$
hidratación	$X^z_{(g)} \rightarrow X^z_{(ac)}$	$\Delta_{hid} H$
atomización	espécies (s, l, g) $\rightarrow$átomos (g)	$\Delta_a H$
Ionización	$X_{(g)} \rightarrow X^+_{(g)} + e^-_{(g)}$	$\Delta_{ion} H$
Electroafinidad	$X_{(g)} + e^-_{(g)} \rightarrow X^-_{(g)}$	$\Delta_{eg} H$
Reacción	Reactivos $\rightarrow$ Productos	$\Delta_r H$
Combustión	Compuesto (s, l, g) + O2(g) $\rightarrow nCO_{2(g)}+mH_2O_{(l,\ g)}$	$\Delta_c H$
Formación estándar	Elementos $\rightarrow$ Compuestos	$\Delta_f H^{\varnothing}$
Activación	Reactivos $\rightarrow$ Complejo Activado	$\Delta^{\ddagger} H$

9.13 Entalpías estándar de formación

La entalpía estándar de formación, $\Delta_f H^{\varnothing}$, de una substancia, es el aumento de entalpía asociado con la reacción de formación de esa substancia a partir de sus elementos en sus estados estándar.

La entalpía de formación del metano en el estado estándar corresponde a la reacción

$$C(grafito) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \qquad \Delta_f H_m^{\varnothing} = -393{,}51\ kJ.mol^{-1} \qquad a\ 298\ K$$

La entalpía de combustión del C(grafito) por su parte es la entalpía de formación del CO_2(g).

C(grafito) + O_2(g) → CO_2(g) $\Delta_f H_m^\varnothing$= -74,81 kJ.mol^{-1} a 298 K

La entalpía de formación del agua líquida corresponde a la reacción

H_2(g) + ½ O_2(g) → H_2O(L) $\Delta_f H_m^\varnothing$= -285,838 kJ.mol^{-1} a 298 K

9.14 Aplicaciones de las entalpías de formación a reacciones químicas. Regla de Hess

A 298 K y a la presión del estado estándar $p^\varnothing$, la entalpía de formación del CO_2(g) expresa el cambio:

$$\Delta_f H_{CO_2}^\varnothing = H_{CO_2}^\varnothing - H_{C(grafito)}^\varnothing - H_{O_2}^\varnothing \qquad \Delta_f H_{CO_2}^\varnothing = \text{-74,81 kJ.mol}^{-1}$$

Consideremos un ejemplo de aplicación de las entalpías de formación a una reacción definida, por ejemplo, la combustión del metano a 298 K y a la presión del estado estándar,

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Es muy importante escribir la fase en la que se hallan los reactivos y productos en la ecuación química que describe el proceso en cuestión.

La entalpía de esta reacción se escribe como

$$\Delta_r H_m^\varnothing = H_{CO_2}^\varnothing + 2H_{H_2O}^\varnothing - H_{CH_4}^\varnothing - 2.H_{O_2}^\varnothing$$

Consideremos nuevamente las entalpías de formación de los compuestos involucrados en el proceso:

C(grafito) + O_2(g) → CO_2(g) $\Delta_f H_{m,CO_2}^\varnothing = H_{CO_2}^\varnothing - H_{C(grafito)}^\varnothing - H_{O_2}^\varnothing = \text{-393.51kJ.mol}^{1}$

H_2(g) + ½ O_2(g) → H_2O(l) $\Delta_f H_{m,H_2O}^\varnothing = H_{H_2O}^\varnothing - H_{H_2}^\varnothing - \frac{1}{2}H_{O_2}^\varnothing = \text{-258,83kJ.mol}^{1}$

C(grafito) + $2H_2$(g)→ CH_4(g) $\Delta_f H_{m,CH_4}^\varnothing = H_{CH_4}^\varnothing - 2H_{H_2}^\varnothing - H_{C(grafito)}^\varnothing = -74{,}81\,kJ.mol^{-1}$

Despejando las entalpías individuales del metano, agua líquida, oxígeno y dióxido de carbono, se obtiene:

$$H_{CO_2}^\varnothing = \Delta_f H_{m,CO_2}^\varnothing + H_{C(grafito)}^\varnothing + H_{O_2}^\varnothing$$

$$H_{H_2O}^\varnothing = \Delta_f H_{m,H_2O}^\varnothing + H_{H_2}^\varnothing + \frac{1}{2}H_{O_2}^\varnothing$$

$$H_{CH_4}^\varnothing = \Delta_f H_{m,CH_4}^\varnothing + 2H_{H_2}^\varnothing + H_{C(grafito)}^\varnothing$$

Reemplazando cada una de estas ecuaciones en la expresión para la entalpía

de reacción:

$$\Delta_r H_m^{\varnothing} = H_{CO_2}^{\varnothing} + 2H_{H_2O}^{\varnothing} - H_{CH_4}^{\varnothing} - 2.H_{O_2}^{\varnothing} =$$

$$\left(\Delta_f H_{m,CO_2}^{\varnothing} + H_{C(grafito)}^{\varnothing} + H_{O_2}^{\varnothing}\right) + 2.\left(\Delta_f H_{m,H_2O}^{\varnothing} + H_{H_2}^{\varnothing} + \frac{1}{2}H_{O_2}^{\varnothing}\right) - \left(\Delta_f H_{m,CH_4}^{\varnothing} + 2H_{H_2}^{\varnothing} + H_{C(grafito)}^{\varnothing}\right) - 2H_{O_2}^{\varnothing}$$

Simplificando las entalpías de los elementos, resulta

$$\Delta_r H_m^{\varnothing} = H_{CO_2}^{\varnothing} + 2H_{H_2O}^{\varnothing} - H_{CH_4}^{\varnothing} - 2.H_{O_2}^{\varnothing} = \left(\Delta_f H_{m,CO_2}^{\varnothing}\right) + 2.\left(\Delta_f H_{m,H_2O}^{\varnothing}\right) - \left(\Delta_f H_{m,CH_4}^{\varnothing}\right) = \sum_k \nu_k \Delta_f H_{m,k}^{\varnothing}$$

Para la reacción propuesta

$$\Delta_r H_m^{\varnothing} = \left(\Delta_f H_{m,CO_2}^{\varnothing}\right) + 2.\left(\Delta_f H_{m,H_2O}^{\varnothing}\right) - \left(\Delta_f H_{m,CH_4}^{\varnothing}\right) = \sum_k \nu_k \Delta_f H_{m,k}^{\varnothing}$$

$$\Delta_r H_m^{\varnothing} = [(-393{,}51) + 2x(-258{,}83) - (-74{,}81)]kJ.mol^{-1} = -836{,}36\,kJ.mol^{-1}$$

La entalpía de una reacción cualquiera puede expresarse como la suma de las entalpías de formación molares multiplicadas por el coeficiente estequiométrico correspondiente a la ecuación química estudiada. El resultado que se obtiene es la entalpía de reacción por mol de la reacción tal como fuera escrita.

En esta ecuación no aparecen las entalpías de formación de los elementos. A los efectos de usar las entalpías de formación de compuestos químicos no elementales se adopta la convención de considerar la entalpía estándar de formación de los elementos igual a cero.

Este proceso de evaluar la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación es un ejemplo de cómo opera la ***regla de Hess (ver nota histórica)***.

Consideremos un proceso genérico como el planteado previamente

αA + βB → γC + δD $\qquad \Delta_r H^{\varnothing} = \delta H_{m,D}^{\Theta} + \gamma H_{m,C}^{\Theta} - \alpha H_{m,A}^{\Theta} - \beta H_{m,B}^{\Theta}$

Si conocemos las entalpías de formación de las especies en esta reacción, $\Delta_r H_{m,A}^{\varnothing}, \Delta_f H_{m,B}^{\Theta}, \Delta_f H_{m,C}^{\Theta}\ y\ \Delta_f H_{m,D}^{\Theta}$, entonces la entalpía de esta reacción será

$$\Delta_r H_m^{\varnothing} = \delta.\left(\Delta_f H_{m,D}^{\varnothing}\right) + \gamma.\left(\Delta_f H_{m,C}^{\varnothing}\right) - \alpha.\left(\Delta_f H_{m,A}^{\varnothing}\right) - \beta.\left(\Delta_f H_{m,B}^{\varnothing}\right) = \sum_k \nu_k \Delta_f H_{m,k}^{\varnothing}$$

En el caso de que, en las condiciones de trabajo, algunas de estas especies sea un elemento químico en su forma estable, entonces su entalpía de formación se toma como cero. Las razones por las que no aparece en este análisis se debe a que sus valores individuales se simplifican al introducir las entalpías de formación, tal como se detalló en la reacción de combustión del

metano previamente estudiada.

9.15 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1: Evalúe la diferencia de entalpía entre el carbono bajo las formas de grafito y de diamante a partir del conocimiento de las entalpías de combustión a 298 K y 1 atm.

C(grafito) + O_2(g) → CO_2(g) $\Delta_f H^{\varnothing}_{m,1} = -393{,}51 kJ.mol^{-1}$

C(diamante) + O_2(g) → CO_2(g) $\Delta_f H^{\varnothing}_{m,2} = -395{,}40 kJ.mol^{-1}$

C(grafito) → C(diamante) $\Delta_t H^{\varnothing}_m$

$$\Delta_t H^{\varnothing}_m = \Delta_f H^{\varnothing}_{m,1} - \Delta_f H^{\varnothing}_{m,2} = 1{,}89 kJ.mol^{-1}$$

Ejemplo 2:

Evalúe la entalpía de reacción C(g) + O_2(g) → CO_2(g).

La información que se requiere es la indicada en el Ejemplo 22 para la entalpía de formación del CO_2 a partir de grafito y de la entalpía de sublimación del carbono grafito.

Para esta reacción, $\Delta_r H^{\varnothing}_{m,CO_2} = H^{\varnothing}_{CO_2} - H^{\varnothing}_{C(g)} - H^{\varnothing}_{O_2}$

Ahora, la entalpía $H^{\varnothing}_{C(g)}$ se debe evaluar a partir del proceso

$$C(grafito) \overset{\Delta_f H_m = 105 kJ.mol^{-1}}{\rightarrow} C(líquido) \overset{\Delta_V H_m = 711 kJ.mol^{-1}}{\rightarrow} C(g) \quad \Delta_S H_m = \Delta_f H_m + \Delta_V H_m$$

C(grafito) →C(g) $\Delta_s H^{\varnothing}_m = H^{\varnothing}_{C(g)} - H^{\varnothing}_{C(grafito)} = 816 kJ.mol^{-1}$

Reemplazando

$$\Delta_r H^{\varnothing}_{m,CO_2} = H^{\varnothing}_{CO_2} - H^{\varnothing}_{C(g)} - H^{\varnothing}_{O_2} = \Delta_f H^{\varnothing}_{m,CO_2} + H^{\varnothing}_{C(grafito)} + H^{\varnothing}_{O_2} - H^{\varnothing}_{C(g)} - H^{\varnothing}_{O_2}$$

$$\Delta_r H^{\varnothing}_{m,CO_2} = \Delta_f H^{\varnothing}_{m,CO_2} + (H^{\varnothing}_{C(grafito)} - H^{\varnothing}_{C(g)}) = \Delta_f H^{\varnothing}_{m,CO_2} - \Delta_S H^{\varnothing}_m$$

$$\Delta_r H^{\varnothing}_{m,CO_2} = (-393{,}51 - 816) kJ.mol^{-1} = -1209{,}51\ kJ.mol^{-1}$$

Ejemplo 3:

Considere la reacción en estado estándar a 1 atm y 25°C.

Zn(s) +2 HCl(aq) →$ZnCl_2$ (aq) + H_2(g)

Conoce que la entalpía de esta reacción $\Delta_r H^{\varnothing}$= -153,9 kJ.mol⁻1. A partir del conocimiento de las entalpías de formación de Zn(s), HCl(aq) e H_2(g) evalúe la entalpía de formación de $ZnCl_2$(aq).

sustancia	Zn(s)	HCl(aq)	$ZnCl_2$ (aq)	H_2(g)
$\Delta_f H^{\varnothing}$/ kJ.mol^{-1}	0	-167.16	--	0

$$\Delta_r H_m^{\varnothing} = H_{m,H_2(g)}^{\varnothing} + H_{m,ZnCl_2(aq)}^{\varnothing} - 2.H_{m,HCl(aq)}^{\varnothing} - H_{m,Zn(s)}^{\varnothing} = \Delta_f H_{m,ZnCl_2(aq)}^{\varnothing} - 2\Delta_f H_{m,HCl(aq)}^{\varnothing}$$

Luego

$$-153.9\ \text{kJ.mol}^{1} = \Delta_f H_{m,ZnCl_2(aq)}^{\varnothing} - 2x(-167{,}16)\ \text{kJ.mol}^{1} \quad \Rightarrow \Delta_f H_{m,ZnCl_2(aq)}^{\varnothing} = -488{,}2\ \text{kJ.mol}^{1}$$

Regla de Hess

***Nota histórica**: Germain Henry Hess (Ginebra, Suiza 1802, San Petersburgo, Rusia 1850) realizo un estudio sistemático de las reacciones químicas y de la energía involucrada en estos procesos antes que la primera ley quedara formalmente estructurada. A los 28 años fue nombrado profesor en la Universidad de San Petersburgo, donde desarrolló los estudios que condujeron a cimentar la termoquímica. En su formulación original, se habla de calor y no de entalpía. En efecto, la función H=U+pV fue introducida por G. Gibbs (1839-1903), pero su nombre actual fue recién introducido en 1909 por H.K. Onnes (1853-1926), famoso físico y premio nobel por su contribución al descubrimiento de la superconductividad.*

*La ley en su formulación original establecía que para una reacción química dada, el **“calor de reacción”** era el mismo que el que resulta de sumar algebraicamente los **“calores de reacción (a volumen constante o a presión constante)”** de reacciones químicas en las que participan las especies de interés, ya sea que estas reacciones se efectúen en una o varias etapas. Este enunciado en el fondo establece que el cambio energético resulta ser independiente del camino que lleve desde el estado inicial al final. El problema con este enunciado original es el empleo de palabra “calor”, que no es una función de estado.*

El desarrollo de la termodinámica vuelve obsoleto este enunciado, pero en honor a su formidable trabajo que contribuyera a desarrollar la termoquímica en particular, se mantiene su nombre como regla o a veces ley de Hess.

En este contexto, esta regla establece que la entalpía estándar de una reacción puede considerarse como la suma de las entalpías estándar de las reacciones individuales en las cuales dicha reacción puede ser dividida. Lo mismo hubiese valido se combinasen entalpías de enlace, de combustión, de formación, etc. Este hecho vuelve muy práctico el empleo de esta ley para estudios termoquímicos.

9.16 Relación entre ΔH y ΔU de reacción

En medidas termoquímicas se evalúan cambios térmicos en procesos a volumen y/o a presión constante. Conviene profundizar el análisis de las relaciones y aproximaciones implícitas cuando se relacionan las magnitudes medidas.

Para analizar éste como cualquier otro proceso, es necesario tener presente algunos aspectos como:

1) **Especificación de las propiedades termodinámicas del sistema en estudio.**

Consideremos la siguiente reacción:

$$MX\ (g) + \tfrac{1}{2} X_2\ (g) \rightarrow MX_2\ (g)$$

Este proceso puede tener lugar en una bomba calorimétrica a volumen constante. Si la presión total de los gases es P (usaremos la letra mayúscula), entonces la especificación termodinámica de esta reacción será (suponiendo válida la ley de Dalton):

$$MX(g, p_{MX} = \frac{2}{3}P) + \frac{1}{2}X_2(g, p_X = \frac{1}{3}P) \rightarrow MX_2(g, p_{MX_2} = \frac{2}{3}P)$$

Estado inicial: MX (g), $p_{MX} = \frac{2}{3}P$, **V** y T

1/2 X_2 (g), $p_{X_2} = \frac{1}{3}P$, **V** y T

Estado final: MX_2 (g), $p_{MX_2} = \frac{2}{3}P$, **V** y T

Aplicando el primer principio de la termodinámica a este sistema, con la convención termoquímica sobre los trabajos extras o independientes de cambios de volumen, $dU = \delta q_V$,

Luego, el calor absorbido a volumen constante mide el aumento de energía de esta reacción (se supone que se ha corregido a las condiciones de la reacción

a temperatura constante. Volveremos sobre este punto).

El aumento de entalpía a ***volumen y temperatura*** constante puede calcularse fácilmente, pues:

$$\Delta_m H_{V,T} = H_{m,MX_2(g,p_{MX_2}=\frac{2}{3}P)} - H_{m,MX(g,p_{MX}=\frac{2}{3}P)} - \frac{1}{2}H_{m,X_2(g,p_X=\frac{1}{3}P)}$$

y por definición de entalpía, pero aplicada a un proceso a volumen constante:

$$\Delta_m H_{V,T} = \Delta_m U_{V,T} + V.\Delta p \approx \Delta_m U_{V,T} + V(p_{MX_2} - p_{MX} - p_{X_2}) =$$

$$\Delta_m U_{V,T} + (\frac{2}{3} - \frac{2}{3} - \frac{1}{3}).PV = \Delta_m U_{V,T} + (\sum_k \nu_k)RT$$

En forma condensada, si se escribe $\Delta n = (\sum_k \upsilon_k)$, entonces

$$\Delta_m H_{V,T} \approx \Delta_m U_{V,T} + \Delta n.RT \qquad \textbf{6.17}$$

En este ejemplo genérico, $\Delta n=-1/3$.

El análisis se ha basado en el comportamiento ideal de los gases. Por lo tanto, sobre la base de esta suposición, la Ec. 6.17 será de mucha utilidad para estimar el cambio de entalpía en condiciones de una bomba calorimétrica a volumen constante, siempre que en el término Δn sea la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas (reactivos y productos) que aparecen en la estequiometría de la reacción estudiada, tal como ha sido escrita.

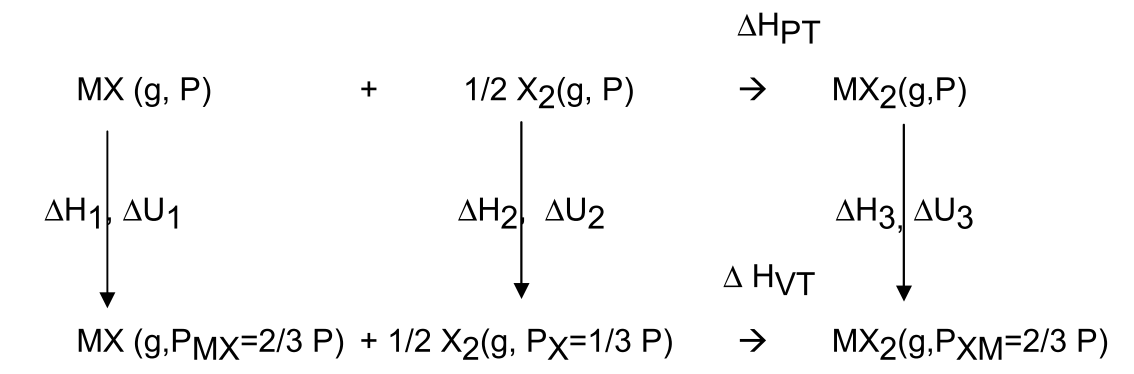
Si esta reacción hubiera tenido lugar a presión constante **P** supuesto también la temperatura constante T, entonces

$$MX\,(g,P) + 1/2\; X_2(g,P) \rightarrow MX_2(g,P)$$

La aplicación del primer principio conduce a interpretar el calor absorbido a presión y temperatura constante con el aumento de entalpía de esta reacción en esas condiciones,

$$\Delta H_{PT} = \Delta U_{PT} + P\,\Delta V \approx \Delta U_{PT} + \Delta n\,R\,T \qquad \textbf{6.18}$$

Debe observarse que ΔH_{PT} (Ec. 6.18) y ΔH_{VT} (Ec. 6.19) no son iguales**.** Lo mismo vale para ΔU_{PT} y ΔU_{VT}. Estas magnitudes están relacionadas por los siguientes procesos:



Luego

$$\Delta H_{P,T} = \Delta H_{V,T} + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta U_{P,T} = \Delta U_{V,T} + \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3$$

con $\Delta H_1 = \int_{p}^{\frac{2}{3}p} \left(\frac{\partial H_{MX}}{\partial p} \right)_T dp$; $\Delta H_2 = \int_{p}^{\frac{1}{3}p} \left(\frac{\partial H_{X_2}}{\partial p} \right)_T dp$; $\Delta H_3 = \int_{\frac{2}{3}p}^{p} \left(\frac{\partial H_{MX_2}}{\partial p} \right)_T dp$

con $\Delta U_1 = \int_{p}^{\frac{2}{3}p} \left(\frac{\partial U_{MX}}{\partial V} \right)_T dV$; $\Delta U_2 = \int_{p}^{\frac{1}{3}p} \left(\frac{\partial U_{X2}}{\partial V} \right)_T dV$; $\Delta U_3 = \int_{\frac{2}{3}p}^{p} \left(\frac{\partial U_{MX2}}{\partial V} \right) dV$

En el caso de considerar gases ideales, y a temperatura constante, estas integrales son nulas y $\Delta U_{PT} \approx \Delta U_{VT}$

Luego,

$$\Delta H_{P,T} = \Delta H_{V,T} \approx \Delta U_{VT} + \Delta n\, R\, T \qquad \textbf{Ec.6.19}$$

Esta relación (Ec. 6.19) se emplea frecuentemente cuando no se requiere precisión en las medidas calorimétricas.

En general, siempre que las presiones involucradas en los procesos no sea muy elevada, $\Delta H_{P,T} \sim \Delta H_{V,T}$. Las ecuaciones se mantienen en este nivel de aproximación.

9.17 Corrección de medidas experimentales al proceso hipotético a volumen y temperatura constantes

En las medidas experimentales, los cambios térmicos van acompañados de

cambios de temperatura, por lo que los reactivos están a una temperatura y lo productos y reactivos en exceso a otra diferente al final del experimento.

Por lo tanto, parte de la energía correspondiente a la formación y ruptura de enlaces queda en los productos y reactivos en exceso (para garantizar que la reacción sea completa).

A partir de estas medidas se deben elaborar los datos energéticos de una reacción a temperatura constante y a V o a p constante, dependiendo del método calorimétrico empleado.

Como ejemplo, consideremos la combustión de naftaleno en una bomba calorimétrica a volumen constante (como la bomba de Mahler).
El naftaleno es una sustancia sólida a temperatura ambiente ($C_{10}H_8(s)$) con una presión de sublimación importante comparada con otros sólidos orgánicos.

El experimento termoquímico donde se quema naftaleno (o se hace entrar en reacción cualquier otra sustancia) consta de un proceso, que es el observado (medido) y de una serie de procesos hipotéticos que se pueden proponer para realizar las correcciones de temperatura y al estado estándar.

En el balance, la suma de resultados experimentales con aquellos propuestos para evaluar cambios de funciones de estado solo dependerá de los estados inicial y final.

9.18 Corrección de la temperatura en una reacción de combustión

En un experimento realizado por estudiantes de un curso de Fisicoquímica, se emplea una bomba de Mahler, cuyo E (12,76±0,05 kJ/°C) fuera evaluado empleando ácido benzoico como patrón secundario. De este experimento se ha obtenido la siguiente información: 1,0031 g de naftaleno se queman en una presencia de O_2 (30 atm), la pastilla de naftaleno se preparó empleando 0,0327 gr de alambre de Fe ($\Delta_r \overline{U} = -6{,}69\ kJ.g^{-1}$) y la temperatura se registra

como función del tiempo. En la siguiente tabla se presentan resultados obtenidos en este experimento, en intervalos de tiempo previo a la combustión, durante el período de transferencia interna de energía y en la etapa final.

tiempo/s $t<t_i$	t/°C	tiempo/s $t_i<t<t_f$	t/°C	tiempo/s $t>t_f$	t/°C
0	15.35	900	15.42	1185	18.58
60	15.40	915	16.30	1200	18.58
120	15.40	930	16.87	1215	18.58
180	15.41	945	17.52	1230	18.59
240	15.41	960	17.93	1245	18.59
300	15.41	975	18.15	1260	18.59
360	15.41	990	18.25	1275	18.59
420	15.41	1005	18.33	1290	18.59
480	15.41	1020	18.38	1350	18.60
540	15.41	1035	18.42	1410	18.59
600	15.42	1050	18.45	1470	18.59
660	15.42	1065	18.48	1530	18.59
720	15.42	1080	18.51	1590	18.58
780	15.42	1095	18.52	1650	18.58
840	15.42	1110	18.54	1710	18.57
900	15.42	1125	18.55	1780	18.57
		1140	18.56		
		1155	18.56		
		1170	18.57		
		1185	18.58		
		1200	18.58		

El $\Delta T_{leído}$=3,16°C.

La t_∞=15.54°C. La integral en 6.9 g puede resolverse en forma aproximada por la clásica regla de integración numérica de Simpson.

$$\int_{t_i}^{t_f} T\,dt \approx \frac{h}{3}\left[(T_0+T_n)+4(T_1+T_3+T_5...+T_{n-1})+2(T_2+T_4+T_6..+T_{n-2})\right]=\frac{h}{3}\left[E_0+4I+2P)\right]$$

Para aplicar esta ecuación, las temperaturas deben leerse a intervalos constantes h. En este caso, h=15 s y se debe contar con un intervalo par de

estos intervalos (20 en este ejemplo). En esta ecuación, E_0 es la suma de las ordenadas de los extremos del intervalo (T_0 yT_{21} en este caso), I es la suma de las ordenadas impares, comenzando desde T_1 y hasta T_{20} inclusive, mientras que P es la suma de las ordenadas pares contadas desde T_2 hasta T_{18}.

La Fig. 6.19 muestra el comportamiento indicado en la tabla previa.

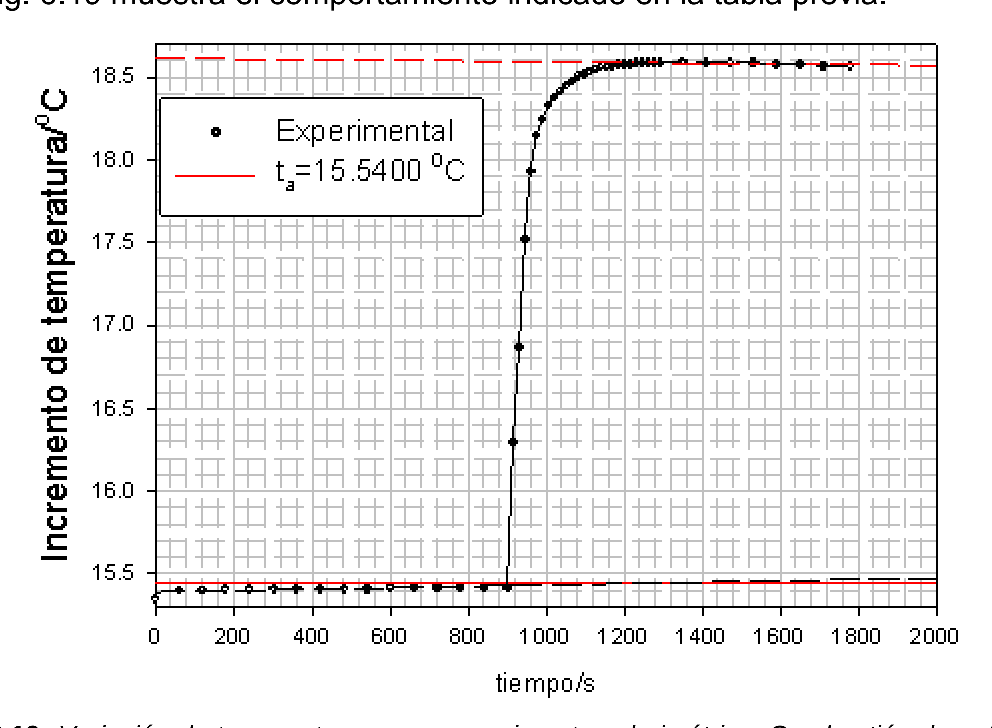


Fig. 6.19: *Variación de temperatura en un experimento calorimétrico. Combustión de naftaleno en una bomba de Mahler*

Con la información suministrada en la tabla y aplicando la Ec. 6.9d, se obtiene la constante k'=4,25x10^{-5} s^{-1}. En este caso, las lecturas se realizaron cada 15 s. Para la regla de Simpson se tienen los siguientes valores: E_0=34°C, I=181,4°C y P=164,06°C. El valor de T_m, expresado en °C, vale

$$T_m = \frac{1}{1200-900}\int_{t_i}^{t_f} T\,dt \approx 18{,}287\ °C$$

Finalmente, aplicando la Ec. 6.9h se obtiene el valor con el que debe corregirse las temperaturas medidas en el intervalo de interés;

$$\Delta\theta = 4{,}26\times10^{-5}\cdot(15{,}54-18{,}287)\cdot(1200-900) = -0{,}035\,°C$$

$$\Delta T = \Delta T_{leido} - \Delta\theta = 3{,}10-(-0{,}035) = 3{,}195\,°C$$

Con esta información se puede obtener la energía interna $\Delta_r\overline{U}$ y la entalpía de reacción $\Delta_r\overline{H}$ del naftaleno (M=128).

$$\frac{1{,}0031}{128}\Delta_r\overline{U}_{naftaleno} + \frac{0{,}0327}{55}\Delta_r\overline{U}_{Fe} = 12{,}76\times\Delta T = 12{,}76\,J\cdot°C^{-1}\times 3{,}195°C$$

$$\frac{1{,}0031}{128}\Delta_r\overline{U}_{naftaleno} = -40{,}77 - 0{,}0327\times(\text{-}6{,}69) = -40{,}55\,J \quad\Rightarrow\quad \Delta_r\overline{U}_{naftaleno} = -5174{,}4\,kJ\cdot mol^{-1}$$

La entalpía de combustión se estima con la Ec. 6.3, con $\Delta n = -2$. Luego, $\Delta_r\overline{H} \approx \Delta_r\overline{U} + \Delta nRT$ con T= 273,15+15,54=288,69 K. Luego,

$$\Delta_r\overline{H} = -5174{,}4 - 2\times 8.31\times 10^{-3}\times 288{,}69 = -5179{,}2\ kJ\cdot mol^{-1}$$

El valor de literatura en condiciones estándar y a 298,15 K vale $\Delta_r\overline{H} = -5156{,}3\,kJ.mol^{-1}$. El error relativo cometido en este experimento es inferior al 1%.

Se define como ***entalpía de combustión*** $\Delta_c\overline{H} = -\Delta_r\overline{H}$. Por lo tanto en este caso, la entalpía de combustión del naftaleno $\Delta_c\overline{H}$ =+5156,3 kJ.mol^{-1}.

9.19 Reacción de combustión de naftaleno. Bases para la corrección al estado estándar

La reacción a estudiar a V y T es la siguiente

$$C_{10}H_8(s) + 12\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

El experimento real se realiza en una bomba calorimétrica en condiciones muy cercanas a la de volumen constante.

Proceso medido

Estado inicial experimental	Estado final experimental
$C_{10}H_8(s)$ $O_2(g)$ en exceso $P_i \approx P_{O2}$ (se considera despreciable la presión de sublimación del naftaleno) V_i = constante T	$CO_2(g)$ $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ P_V $O_2(g)$ que no ha reaccionado $Pf = P_{CO2} + P_V + P_{O2,exc}$ T_f = T + ΔT. Aquí, ΔT se supone corregido como se ha descrito previamente $V_f \approx V_i$ (depende del material)

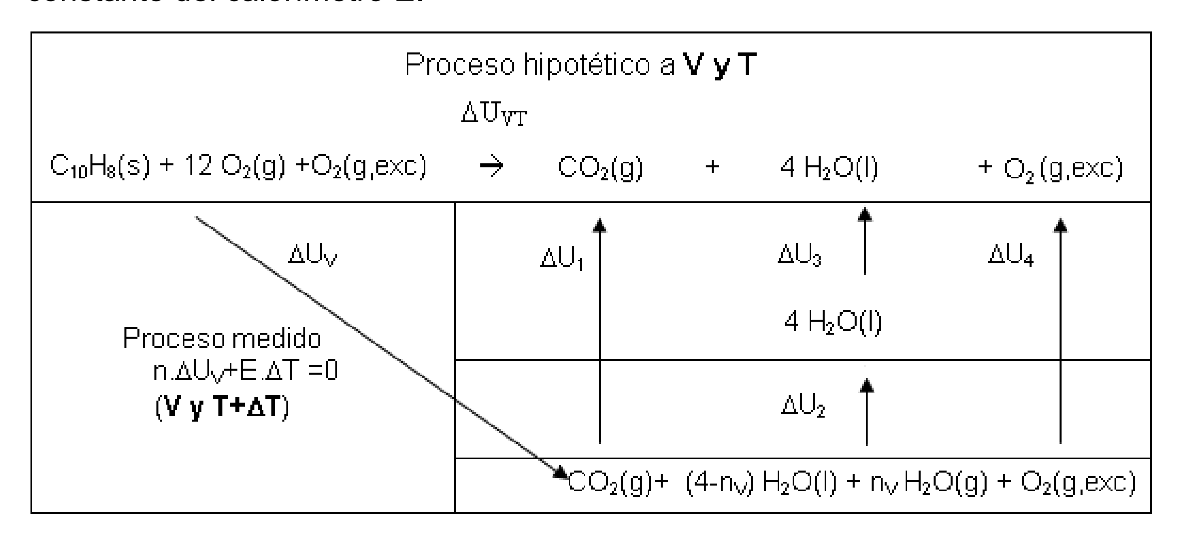
Pero el proceso que se desea considerar corresponde a una reacción que no es la medida. Pero como se dijera con anterioridad, todas las medidas se pueden llevar a las condiciones requeridas para su presentación a volumen y

temperatura constante. El mismo se detalla en este esquema,

Estado inicial hipotético	Estado final hipotético
$C_{10}H_8(s)$ $O_2(g)$ V_i = constante T	$CO_2(g)$ $H_2O(l)$ $P_f = P_{CO2}$ $T_f = T$

Es conveniente observar las diferencias entre ambos procesos, pues el segundo corresponde a un proceso hipotético. Todos los resultados experimentales deben transformarse a estas condiciones.

A grandes rasgos, el proceso medido corresponde a un proceso donde se queman *n* moles de naftaleno en exceso de O_2 y se genera la cantidad estequiométrica de dióxido de carbono y de agua. En el caso de agua, una fracción (n_V) queda en la fase vapor y el resto es agua líquida en las condiciones del experimento. Además los moles de oxígeno de exceso quedan a una temperatura mayor que la inicial. Todos estos procesos conducen a que ΔU_V difiera del valor ΔU_{VT}. En este análisis realizaremos algunas simplificaciones para comprender la esencia del procedimiento. Se conoce la constante del calorímetro E.



El valor que del cambio de energía interna se desea calcular correspondiente al proceso hipotético que debe tener lugar en condiciones de V y T es ΔU_{VT}.

En este análisis se indica una serie de pasos mínimos para que empleando la información obtenida experimentalmente se lleve a las condiciones del proceso

hipotético. En esta serie mínima de pasos hay que evaluar todos los cambios de energía interna que aquí simbolizamos como ΔU_1, ΔU_2 y ΔU_3.

Por lo tanto

$$\Delta U_{VT} = \Delta U_V + \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$$

La medida experimental directa permite obtener (conociendo el equivalente del calorímetro y el aumento de temperatura –corregido para compensar la falta de adiabaticidad en la medida-),

$$\Delta U_V = - E.\Delta T/n$$

Los cambios de energía interna para llevar a los productos a las condiciones del proceso hipotético (o de tablas), requieren de la información de capacidades caloríficas C_{Vm} y de cambios de energía interna correspondientes a los posibles procesos, como condensar vapor de agua y luego llevar el sistema a la temperatura T.

$$\Delta U_1 = \int_{T+\Delta T}^{T} C_{Vm,CO_2}.dT$$

$$\Delta U_2 = n_V.\Delta_V U_m$$

$\Delta_V U_m$ es la energía interna molar de vaporización $\Delta_V U_m \approx \Delta_V H_m - RT$

$$\Delta U_3 = 4.\int_{T+\Delta T}^{T} C_{Vm,H_2O}.dT$$

$$\Delta U_4 = n_{O_2,exc}\int_{T+\Delta T}^{T} C_{Vm,O_2}.dT$$

Algunas de las contribuciones que no se consideraron en este análisis simplificado son las siguientes:

- ✓ La disolución parcial de CO_2(g) en el agua líquida que se forma.
- ✓ La presión de sublimación del naftaleno, que se traduce en una cierta fracción de sustancia que entra en combustión en fase gaseosa,
- ✓ La posible presencia de gases como N_2(g) presentes como trazas en el oxígeno, pero que es importante en compuestos nitrogenados (por la formación de NO_x y su disolución en agua).

Un experimento termoquímico es un proceso muy delicado y la medida de un cambio energético en una reacción química dada puede requerir mucho tiempo y esfuerzo, así como cuidado en disminuir la propagación de errores en las magnitudes evaluadas.

CAPÍTULO 7

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA





¿ Orden vs. desorden?

o

¿Distribución menos probable

vs.

distribución más probable?

Capítulo 7

Segundo principio de la termodinámica

7.1 Introducción

Algunas conclusiones basadas en el primer principio de la termodinámica permiten afirmar que

- ✓ La primera ley no establece restricciones al intercambio de energía
- ✓ Debe garantizarse que la energía no se crea ni se destruya durante el proceso

Sin embargo, existen procesos irreversibles para los cuales los cambios que experimenta el sistema no se vean reflejados en las funciones termodinámicas energía interna, entalpía, trabajo y calor.

La experiencia muestra que existen innumerables ejemplos de procesos irreversibles.

En esta categoría se agrupan todos los procesos naturales, y algunos ejemplos son los siguientes

- ✓ Expansión libre del gas ideal
- ✓ Procesos adiabáticos de gases reales en el vacío.
- ✓ Expansión estrangulada de un gas (Efecto Joule-Thomson)
- ✓ Conducción de energía como calor desde un sistema a otro a menor temperatura
- ✓ Difusión mutua de dos sustancias
- ✓ Cambios de fases irreversibles
- ✓ Ósmosis
- ✓ Reacciones redox, etc.

En general, hay que tener siempre en cuenta

Los procesos irreversibles no satisfacen las condiciones del equilibrio termodinámico, de las cuales, entre otras, podemos recordar,

a.- equilibrio térmico (igualdad entre las temperaturas del sistema y del exterior o fuente cuando están separadas por paredes diatermas)

b.- equilibrio mecánico
c.- equilibrio de fases (si el sistema es homogéneo, por ejemplo, la densidad debe ser la misma en todas las regiones del sistema durante la transformación)
d.- equilibrio químico (no debe existir cambio en la composición por reacciones químicas acopladas al proceso estudiado)
e.- otros tipos de equilibrios si corresponden (equilibrio electroquímico, magnético, etc.)

En los procesos irreversibles se producen fenómenos que contribuyen a la disipación de la energía, tales como la viscosidad, el rozamiento de las partes del sistema entre sí, la resistencia a la circulación de electricidad que conduce a la generación de calor, etc.).

Esto significa, por ejemplo, que parte de la energía interna se degrada a energía térmica. Por ejemplo, en un proceso irreversible, el trabajo realizado entre los mismos límites de volumen es menor que si el proceso hubiese sido reversible.

La experiencia muestra que los procesos irreversibles van acompañados de cambios permanentes en alguna región del sistema, entorno o del universo.

Si después de un proceso de estas características se desea retornar al sistema a las condiciones iniciales, el trabajo que debería entregarse al sistema es superior al que el sistema entregó a sus alrededores en la transformación irreversible.

7.2 Enunciados del segundo principio de la termodinámica

Todo sistema puede estar o no en contacto térmico con una fuente térmica o foco calorífico, el cual identificaremos como el entorno del sistema. *Un punto importante a tener presente, es que el estado de la fuente sólo depende de su temperatura*.

Existen dos enunciados del segundo principio que se enuncian a continuación y que son equivalentes.

Enunciado de Kelvin-Planck	Enunciado de Clausius
No existe una máquina térmica que funcionado cíclicamente en contacto con una única fuente térmica tenga como único efecto convertir calor completamente en trabajo del sistema sobre el entorno.	No existe una máquina térmica que funcionado cíclicamente entre dos fuentes térmicas a distintas temperaturas, tenga como único efecto transferir calor de la fuente a menor temperatura a la de mayor temperatura.

Cualquier proceso cíclico cuyo resultado final contradiga estos enunciados se debe considerar imposible.

En el siguiente esquema se muestran dos tipos de procesos que se consideran imposibles: el de la izquierda es una máquina que no respeta el enunciado de Kelvin-Planck (funciona cíclicamente en contacto con una única fuente térmica, no se entrega calor a la fuente a menor temperatura) y el de la derecha no respecta el enunciado de Clausius (transfiere en forma espontánea energía bajo la forma de calor desde la fuente a menor temperatura a la de mayor temperatura sin recibir energía bajo la forma de trabajo). Las flechas curvas indican que cada una de las máquinas funciona en ciclos.

En las Fig. 7.1 y 7.2 los símbolos tienen los siguientes significados

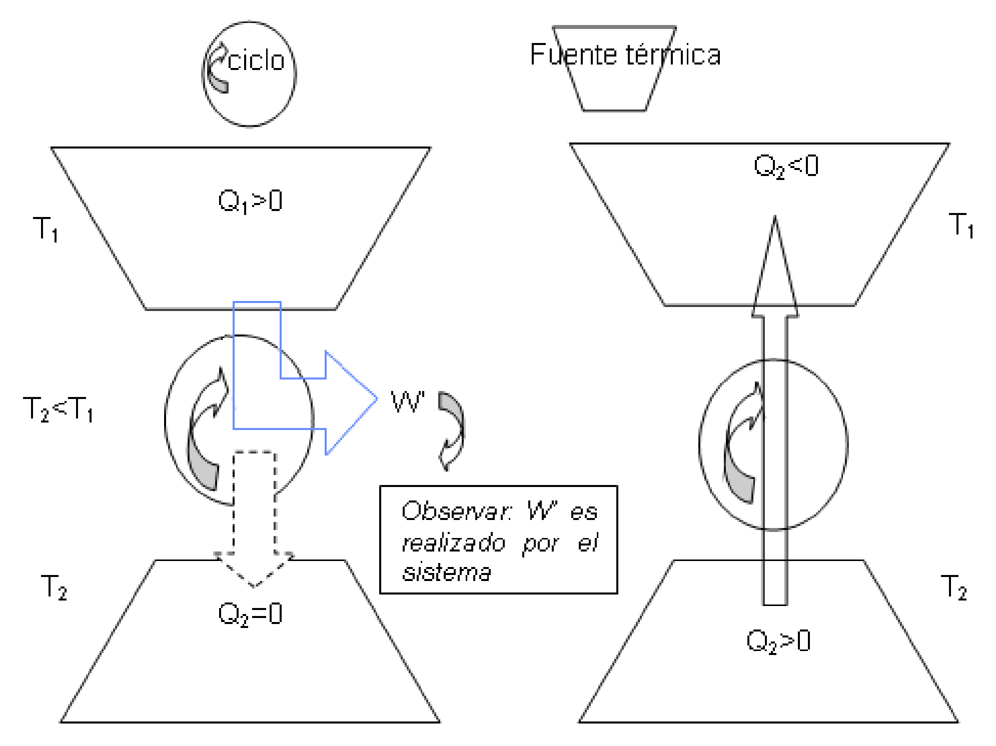


Fig. 7.1: *máquina térmica que no respeta el enunciado de Kelvin-Planck*

Fig. 7.2: *máquina térmica que no respeta el enunciado de Clausius.*

En el ciclo esquematizado en la Fig. 7.1, todo el calor que se absorbe Q_1 desde la fuente a mayor temperatura se emplea en realizar un trabajo sobre el exterior W'. Por el primer principio, en cada ciclo,

$$-W_{ciclo} = W' = Q_1 + Q_2 \quad con \quad Q_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad -W_{ciclo} = W' = Q \qquad \textbf{7.1}$$

Analizaremos la equivalencia de estos enunciados estudiando la combinación de máquinas cíclicas. En este caso, combinaremos una máquina I que cumple con el enunciado de Kelvin-Planck con otra (II) que niega el enunciado de Clausius (transfiere calor desde la fuente fría a la fuente caliente sin que la máquina reciba energía bajo la forma de trabajo). Supongamos que esta máquina, que no respeta el enunciado de Clausius, toma de la fuente a T_2 la misma cantidad de calor (Q'_2) que está recibiendo por la máquina I, la cual funciona según se esquematiza en la Fig. 7.3. Esta máquina está entregando a la fuente caliente una cantidad de calor $Q'_1=-Q'_2$.

Este sistema combinado actúa como una máquina cíclica única (III), pero en este caso, la fuente fría queda inalterada (pues la energía que ingresa a ella como calor en un ciclo es retirado por la otra, esto es $Q_2+Q'_2=0$).
El resultado neto es que la máquina combinada, funcionando cíclicamente, toma una cantidad de calor de la fuente caliente igual a $Q_1+Q'_1$ y entrega una cantidad de energía como trabajo empleando una única fuente térmica como único efecto.

La combinación de una máquina que respeta un enunciado y niega el otro, conduce a una máquina que niega el primero –en este caso el de Kelvin-Planck-. Este resultado es imposible en el marco de estos enunciados.

Un análisis similar, pero negando el enunciado de Kelvin-Planck conduce a una máquina que no respeta el enunciado de Clausius.

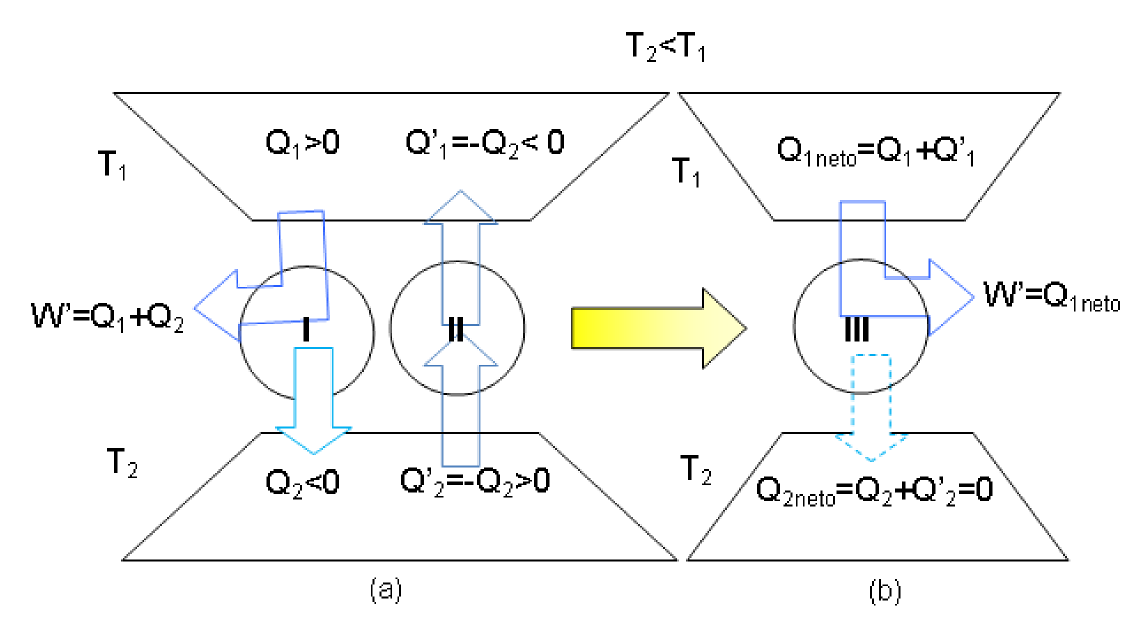


Fig. 7.3: ***(a)*** *Máquina combinada de dos ciclos, el que respeta el enunciado de Kelvin-Planck y otro que niega enunciado de Clausius.* ***(b)*** *El ciclo resultante no respeta el enunciado de Kelvin-Planck*

Estos análisis muestran que los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck son equivalentes.

7.3 Ciclo de Carnot

Dos aspectos que ya hemos analizado del ciclo de Carnot son los siguientes

✓ *El rendimiento de una máquina de Carnot es máximo y es* ***independiente*** *de su tamaño y de la naturaleza de la sustancia que se emplee, siendo sólo función de las temperaturas de las fuentes térmicas (o focos caloríficos)*.

✓ *La máquina de Carnot funciona* ***reversiblemente*** *entre dos fuentes térmicas cuyas temperaturas son* T_1 *y* T_2 *según se detalla en la siguiente figura,*

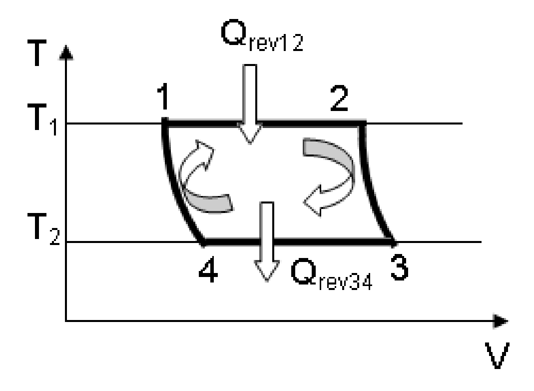


Fig. 7.4: *Etapas de un ciclo de Carnot.*

Las etapas del ciclo de Carnot constan, como ya hemos discutido en el Capítulo 5, de

1.- Expansión isotérmica entre los estados (1) y (2).

2.- Expansión adiabática entre los estados (2) y (3).

3.- Compresión isotérmica entre los estados (3) y (4).

4.- Compresión adiabática entre los estados (4) y (1)

7.3.1 Análisis del ciclo

El balance energético de este ciclo ***reversible*** *por definición,* se puede resumir teniendo presente el primer principio de la termodinámica:

$$\oint \delta q + \oint \delta w = Q_{ciclo} + W_{ciclo} = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{ciclo} = -W_{ciclo} = \left|W_{neto}\right|$$

En el ciclo de Carnot se debe cumplir $Q_{ciclo} = Q_{rev12} + Q_{rev34}$

Con esta nomenclatura se ha enfatizado que todos los calores y trabajos puestos en juego corresponden a procesos reversibles: $\left|W_{neto}\right| = Q_{ciclo}$

El rendimiento queda definido como

$$\eta = \frac{\left|W_{neto}\right|}{Q_{rev,12}} = \frac{Q_{rev,12} + Q_{rev,34}}{Q_{rev,12}} = 1 + \frac{Q_{rev,34}}{Q_{rev,12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

En esta ecuación se introdujo el resultado ya analizado para distintos tipos de sistemas al estudiar ciclos de Carnot como ejemplos de procesos cíclicos en el marco del primer principio.

Un resultado general que se obtiene de este análisis es el siguiente:

$$\frac{Q_{rev,12}}{T_1} + \frac{Q_{rev,34}}{T_2} = 0 \qquad \textbf{7.2}$$

7.3.2 Teorema de Carnot

El teorema de Carnot enuncia que no existe una máquina que opere entre dos fuentes térmicas a T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$) que tenga un rendimiento superior a la del ciclo de Carnot.

La demostración se realiza por el absurdo, tal como puede consultarse en los textos de física básica. Sin embargo, en este texto analizaremos este teorema y sus consecuencias.

En primer lugar, compararemos una máquina de Carnot (que llamaremos C) con una máquina X. La diferencia entre la máquina C y la X es que la primera, por definición, funciona a través de una serie de estados en equilibrio termodinámico, mientras que de la segunda no tenemos este tipo de información.

Ambas máquinas, funcionando como máquinas térmicas tienen rendimientos η_C y η_X definidos como:

$$\eta_C = 1 + \frac{Q_{2C}}{Q_{1C}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \textbf{7.3}$$

$$\eta_X = 1 + \frac{Q_{2X}}{Q_{1X}} \qquad \textbf{7.4}$$

El teorema afirma que el rendimiento de un ciclo de Carnot es mayor o a lo sumo igual que la de cualquier otro ciclo que funcione entre las mismas fuentes térmicas, $\eta_C \geq \eta_X$.

La máquina de Carnot por ser reversible puede actuar como máquina térmica o frigorífica, de manera que si los ciclos funcionan entre las mismas fuentes térmicas, los calores absorbidos como máquina frigorífica deben ser iguales pero de signo opuestos a los de la máquina térmica, siempre que los estados a través de los cuales evoluciona el sistema sean los mismos. Teniendo en cuenta esta situación, a los fines del presente análisis, mantendremos para la máquina de Carnot como ciclo frigorífico, la misma definición de rendimiento vista para el ciclo térmico (Ec. 7.3), pero respetando los signos. Esta consideración simplificará el análisis.

La máquina X será analizada como térmica. Ambas máquinas pueden hacerse funcionar entre las mismas fuentes a las temperaturas T_1 y T_2 tal como se esquematiza en las Fig. 7.5 y 7.6.

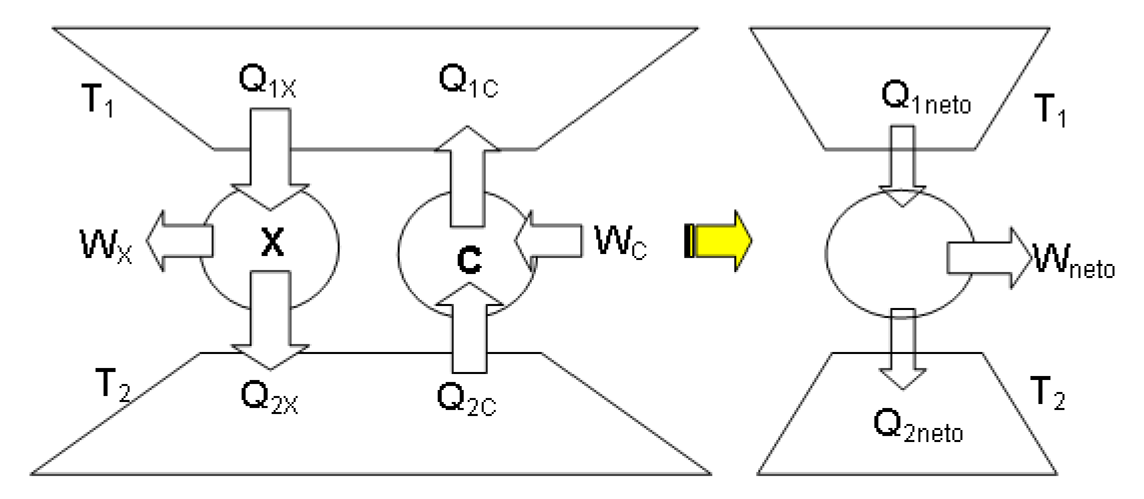


Fig. 7.5: *Máquina frigorífica basada en ciclo reversible de Carnot y la máquina térmica X.*

Fig. 7.6: *Máquina combinada. Esta debe satisfacer el enunciado de Kelvin-Planck.*

El rendimiento de la máquina de Carnot como máquina frigorífica (debido a los signos de los calores y trabajos involucrados) se expresará de la siguiente manera:

$$W_{C,neto} = \eta_C \cdot |Q_{1C}| \qquad \textbf{7.5}$$

El rendimiento de la máquina X como

$$|W_{X,neto}| = \eta_X . Q_{1X} \qquad \textbf{7.6}$$

La máquina combinada puede o no quedar descripta por la esquematizada en la 7.6 (donde se ha respetado el enunciado de Kelvin-Planck). Sean ahora N_C y N_X los ciclos que realizan estas máquinas. Los resultados netos de las máquinas combinadas serán:

$$W_{neto} = N_C W_C - N_X |W_X| \qquad \textbf{7.7a}$$

$$Q_{1,neto} = -N_C |Q_{1,C}| + N_X Q_{1,X} \qquad \textbf{7.7b}$$

$$Q_{2,neto} = -N_C |Q_{2,C}| + N_X Q_{2,X} \qquad \textbf{7.7c}$$

Los números de ciclos N_C y N_X pueden elegirse de manera tal que $Q_{2,neto} = 0$. Como la máquina de Carnot funciona como máquina frigorífica reversible, se debe cumplir que para las mismas dimensiones de un ciclo térmico y entre las mismas fuentes térmicas,

$$|W_{neto}| = -W_{neto} = Q_{1,neto} \qquad \textbf{7.8}$$

Reemplazando los trabajos en términos de los rendimientos y los calores como fueron definidos para la fuente caliente,

$$|W_{neto}| = -\eta_C.N_C.|Q_{1C}| + \eta_X.N_X.Q_{1X} = -N_C.|Q_{1C}| + N_X.Q_{1X} \quad \textbf{7.9}$$

Reordenando,

$$(1-\eta_C).N_C.|Q_{1C}| = (1-\eta_X).N_X.Q_{1X} \quad \textbf{7.10}$$

Hay tres situaciones posibles que resultan del análisis de la Ec. 7.10:

Caso 1: el rendimiento de la máquina de Carnot es menor que la de la máquina X, $\eta_C \leq \eta_X$. De cumplirse esta condición

$$(1-\eta_C).>(1-\eta_X) \quad \text{y} \quad N_C.|Q_{1C}| < N_X.Q_{1X}$$

La máquina C entrega a la fuente caliente una cantidad neta de calor menor que la que pone en juego la máquina X.

$$-W_{neto} = Q_{1,neto} = -N_C.|Q_{1C}| + N_X.Q_{1X} > 0$$

El trabajo neto se realiza cíclicamente sobre el entorno a partir del calor absorbido en contacto con una única fuente térmica sin que existan cambios permanentes en alguna parte.

Esta combinación viola el enunciado de Kelvin-Planck, razón por la cual no puede cumplirse que la máquina X tenga un rendimiento mayor que la de Carnot.

Caso 2: el rendimiento de ambas máquinas es el mismo, $\eta_C = \eta_X$. De cumplirse esta condición

$$(1-\eta_C) = (1-\eta_X) \quad \text{y} \quad N_C.|Q_{1C}| = N_X.Q_{1X}$$

La máquina C entrega a la fuente caliente una cantidad neta de calor igual a la que pone en juego la máquina X.

$$-W_{neto} = Q_{1,neto} = -N_C.|Q_{1C}| + N_X.Q_{1X} = 0$$

El trabajo neto es cero y esto no viola ninguno de los enunciados del segundo principio.

Caso 3: el rendimiento de la máquina de Carnot es mayor que la de la máquina X, $\eta_C \geq \eta_X$. De cumplirse esta condición

$$(1-\eta_C).<(1-\eta_X) \qquad \text{y} \qquad N_C.|Q_{1C}| > N_X.Q_{1X}$$

La máquina C entrega a la fuente caliente una cantidad neta de calor mayor que la que pone en juego la máquina X.

$$-W_{neto} = Q_{1,neto} = -N_C.|Q_{1C}| + N_X.Q_{1X} < 0$$

El signo del trabajo neto implica disipación de energía y esta combinación no viola el enunciado de Kelvin-Planck.

En consecuencia, no existe violación de los enunciados de Kelvin-Planck o de Clausius si se cumple que $\eta_C \geq \eta_X$.

En resumen y ampliando los resultados previos, el rendimiento de una máquina de Carnot es máximo y es ***independiente de su tamaño*** y de la ***naturaleza de la sustancia*** que se emplee, siendo sólo función de las temperaturas de las fuentes térmicas.

Nota histórica

El desarrollo del segundo principio reconoce a distintos investigadores que desarrollaron sus estudios en distintos períodos del siglo XIX.

Nicolas Léonard Sadi Carnot *(Francia, 1796-1832), se formó en el campo de la ingeniería y en sus estudios sobre máquinas térmicas estableció el teorema que lleva su nombre (1824), base del segundo principio de la termodinámica. Su nombre está asociado con el de R. Clausius en el enunciado del segundo principio de la termodinámica.*

Rudolf Julius Emmanuel Clausius*, (Alemania, 1822-1888) fue uno de los científicos destacados del siglo XIX, y contribuyó a consolidar la termodinámica como ciencia. Sus investigaciones condujeron a establecer las ideas centrales de la segunda ley de la termodinámica (1850) y del concepto de entropía como una función central de esta disciplina (1865). Realizó contribuciones importantes a la teoría cinética de los gases.*

Josiah Willard Gibbs *(EE.UU, 1839-1903), sentó las bases teóricas de la termodinámica y contribuyó a la fundación de la mecánica y termodinámica estadística. Introdujo la función energía libre G que lleva su nombre (1870). Tuvo un papel fundamental en convertir a la fisicoquímica en una ciencia rigurosa. Einstein, Planck y otros lo reconocieron como una de las mentes más brillantes de la historia de las ciencias.*

7.4 Teorema de Clausius. Definición del aumento de entropía

Considere un ciclo arbitrario **reversible** como el de la Fig. 7.7. En el plano p,V o T,V existe un conjunto infinito de isotermas y de adiabáticas, que cortan al ciclo en cuestión. Este ciclo puede ahora describirse sobre la base de ciclos de Carnot (***reversibles por definición***). Para la porción k-ésima vale la relación $\frac{Q_{rev,1,k}}{T_{1k}} + \frac{Q_{rev,2,k}}{T_{2k}} = 0$. Considere una porción del ciclo en cuestión, tal como se representa en la siguiente figura, donde por simplicidad se trabaja sobre un sistema de coordenadas T vs V,

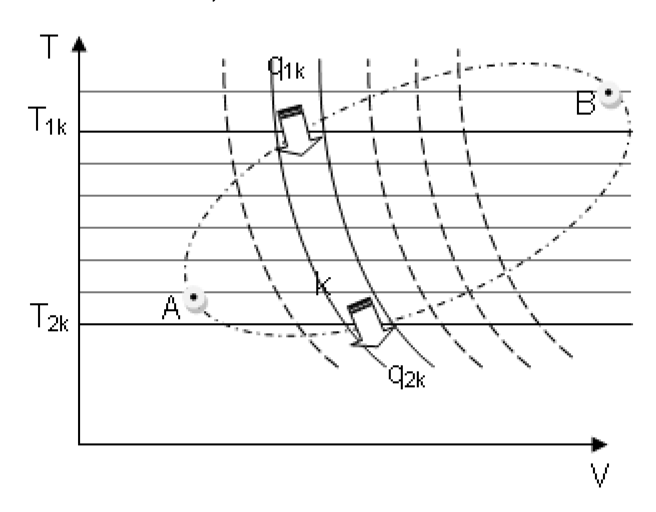


Fig. 7.7: *Reconstrucción de un ciclo reversible arbitrario empleando ciclos de Carnot infinitesimales.*

En esta porción k-ésima (suma de todos los ciclos interiores) del ciclo global, entra bajo la forma de calor la cantidad q_{1k} a la temperatura T_{1k} y se transfiere la cantidad de calor q_{2k} a la temperatura T_{2k}, cumpliéndose

$$\frac{Q_{rev,1,k}}{T_{1k}} + \frac{Q_{rev,2,k}}{T_{2k}} = 0 \qquad \textbf{7.11}$$

Si el tamaño de estos ciclos se reduce a dimensiones infinitesimales, siendo ahora δq_{rev} el calor intercambiado reversiblemente entre el sistema y ***la fuente térmica a la temperatura T*** (en equilibrio térmico debe ser coincidente con la temperatura del sistema, o al menos mantenerse la condición de equilibrio térmico interno para garantizar la reversibilidad del proceso), entonces debe cumplirse**:**

$$\frac{\delta q_{rev,1,k}}{T_{1k}}+\frac{\delta q_{rev,2,k}}{T_{2k}}=0 \qquad \textbf{7.12}$$

Si se aplica el mismo procedimiento para cada una de las porciones en las que se puede dividir el plano T,V o el plano presión-volumen, entonces se habrá recorrido un ciclo. En este ciclo se cumple

$$\sum_{A}^{B}\frac{q_{rev,1k}}{T_{1k}}+\sum_{B}^{A}\frac{q_{rev,2k}}{T_{2k}}=0 \qquad \textbf{7.13}$$

Este resultado es válido para cualquier máquina que funciona en **forma cíclica y reversible.** Si los ciclos de Carnot se reducen a dimensiones infinitesimales, de manera que en cada etapa se intercambie la cantidad de calor δq_{rev} en contacto con una fuente térmica a la temperatura T, las sumas se convierten en integrales, de manera que se cumple $\oint\frac{\delta q_{rev}}{T}=0$

El integrando expresa el aumento de una nueva función de estado, que se denomina **entropía (S).**

$$\oint\frac{\delta q_{rev}}{T}=\oint dS=0 \quad con \quad dS=\frac{\delta q_{rev}}{T} \qquad \textbf{7.14}$$

Es conveniente entender que la Ec. 7.14 define el aumento de entropía pero no explica cuál es su significado: ***el calor reversiblemente absorbido por el sistema de una fuente a la temperatura T en equilibrio térmico con el sistema mide el aumento de la función entropía***.

7.5 Desigualdad de Clausius

Considere el ciclo que funciona entre las fuentes térmicas T_1 y T_2, con la etapa isotérmica 1-2 irreversible a T_1 (ver Fig. 7.8) Sea q_{12} el calor absorbido a T_1 en esta etapa. Las etapas restantes son reversibles.

Este ciclo si bien tiene las mismas etapas que el de Carnot, actúa como una máquina X y por lo tanto presentará un rendimiento $\eta_X < \eta_C$ que el de la máquina de Carnot entre las mismas fuentes térmicas. Se debe verificar:

$$\eta_X=1+\frac{Q_{34,rev}}{Q_{12}}<1-\frac{T2}{T1} \quad\Rightarrow\quad \frac{Q_{34,rev}}{T_2}+\frac{Q_{12}}{T_1}\leq 0 \qquad \textbf{7.15}$$

Si se compara con el ciclo de Carnot entre las mismas fuentes y límites,

$$\eta_C = 1 + \frac{Q_{34,rev}}{Q_{12,rev}} = 1 - \frac{T2}{T1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{34,rev}}{T_2} + \frac{Q_{12,rev}}{T_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{34,rev}}{T_2} = -\frac{Q_{12,rev}}{T_1}$$

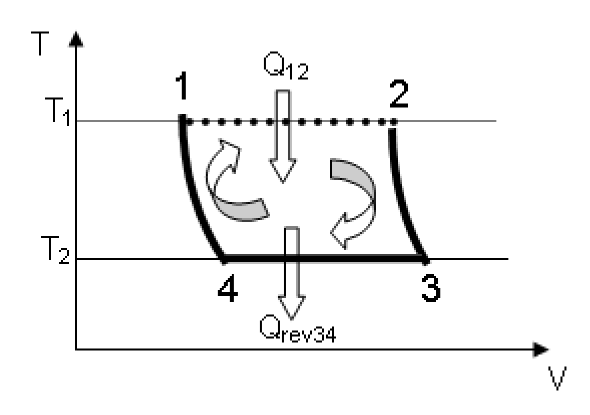


Fig. 7.8: *Ciclo con una etapa irreversible que funciona entre las fuentes T_1 y T_2 según:*
1.- Expansión isotérmica ***irreversible*** *entre los estados (1) y (2),*
2.- Expansión adiabática reversible entre los estados (2) y (3)
3.- Compresión isotérmica reversible entre los estados (3) y (4)
4.- Compresión adiabática reversible entre los estados (4) y (1)

Luego, a partir del teorema de Carnot, se puede verificar que

$$\frac{Q_{12,rev}}{T_1} - \frac{Q_{12}}{T_1} \geq 0 \qquad \textbf{7.16}$$

Este resultado indica que el calor que se puso en juego en el proceso isotérmico irreversible es menor o a lo sumo igual que el que debió intercambiarse en un proceso isotérmico reversible que conecte los mismos límites.

Esta expresión en forma general y para un proceso infinitesimal, se escribe

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} + \left(-\frac{\delta q}{T} \right) \geq 0 \qquad \textbf{7.17}$$

Aquí, δq_{rev} expresa el calor intercambiado en un proceso reversible *en equilibrio térmico con la fuente a la temperatura T*, mientras que δq representa el calor intercambiado por el sistema entre los mismos límites en un proceso irreversible en contacto con una fuente a la temperatura T, *pero sin que exista equilibrio térmico entre la fuente y el sistema*.

7.6 Concepto de aumento de entropía de la fuente térmica

Una fuente térmica es aquella parte del universo con el cual el sistema puede estar en contacto térmico y esto es así cuando está separado por paredes diatermas. Los sinónimos con los cuales suele identificarse una fuente térmica son "entorno", "exterior", etc.

La relación $\frac{\delta q_{rev}}{T} + \left(- \frac{\delta q}{T} \right) \geq 0$ se conoce como la desigualdad de Clausius. En esta expresión el primer sumando es el aumento de entropía del sistema, $dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$. El segundo de ellos tiene unidades de entropía. A este término se le define como el aumento de entropía del exterior (o sus sinónimos entorno, fuente, etc.), dS_e.

$$dS_e = -\frac{\delta q}{T} \qquad \textbf{7.18}$$

Al valor de la desigualdad de Clausius (Eq. 7.17) se le identifica con el aumento de entropía del universo, dS_u. En un proceso reversible, dS_u=0.

En consecuencia, la expresión $\frac{\delta q_{rev}}{T} + \left(- \frac{\delta q}{T} \right) \geq 0$ permitirá establecer si el proceso en cuestión es irreversible o no, a partir del conocimiento de las energías intercambiadas como calor en el proceso estudiado en comparación con el esperable para la energía intercambiada reversiblemente bajo la forma de calor *entre los mismos límites*. Luego,

$$dS_u = dS + dSe = \frac{\delta q_{rev}}{T} + \left(- \frac{\delta q}{T} \right) \geq 0 \qquad \textbf{7.19}$$

Un sistema aislado es aquel en el que no existe intercambio de energía ni de materia entre el sistema y su entorno. Por lo tanto, el entorno no experimenta ningún cambio de entropía, y la del universo debe coincidir con la del sistema. De esta forma, $dS_u = dS \geq 0$.

Un enunciado equivalente para el segundo principio basado en esta última relación expresa que *la entropía de un sistema aislado o permanece constante o se incrementa.*

Sin embargo, un resultado similar se obtiene para un sistema que experimenta un proceso adiabático (pero como puede intercambiar energía bajo la forma de trabajo no está aislado). Hay dos casos a considerar,

Caso 1: El aumento de entropía en un proceso adiabático reversible es cero

$$\delta q_{rev} = 0 \quad \Rightarrow dS_e = 0 \quad \Rightarrow dS_u = dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \qquad \textbf{7.20}$$

Luego, todo proceso adiabático reversible es isoentrópico

Caso 2: El aumento de entropía en un proceso adiabático irreversible es mayor que cero

$$\delta q = 0 \quad \Rightarrow dS_e = 0 \quad \Rightarrow dS_u = dS > 0 \quad pues \quad dS > \frac{\delta q}{T} \qquad \textbf{7.21}$$

Una conclusión importante que se alcanza con este análisis sencillo, es que partiendo del mismo estado inicial, el sistema no puede alcanzar los mismos estados finales en una transformación adiabática reversible y en una transformación adiabática irreversible. Además, como ya se ha discutido en el marco del primer principio y en la introducción a este capítulo, el estado final de todo proceso adiabático irreversible se halla siempre a la derecha de la adiabática que pasa por el estado inicial, entonces la nueva adiabática tiene mayor entropía.

Si se construye un diagrama T-V, y se trazan las adiabáticas, no es posible que dos adiabáticas se crucen, al igual que dos isotermas (Fig. 7.9). En el plano T-V también se indica qué debe esperarse con la entropía del sistema. Así como sobre una isoterma la temperatura es constante (la energía cinética promedio de las moléculas es constante), sobre una adiabática la entropía es constante. Trazada una adiabática, todas aquellas que se encuentren a su derecha deberán tener mayor entropía.

Observando el diagrama se pueden alcanzar las siguientes conclusiones:

En un proceso a T constante, al pasar de un estado 1 a un estado 2, la entropía S se incrementa con el aumento del volumen. Por otro lado, en un proceso que lleve de un estado 3 a estado 4 a volumen constante, pasamos de un estado que se encuentra sobre una adiabática y termina en otro estado que se halla

sobre otra adiabática a la derecha de la de partida. Luego, la entropía debe aumentar en ese proceso.

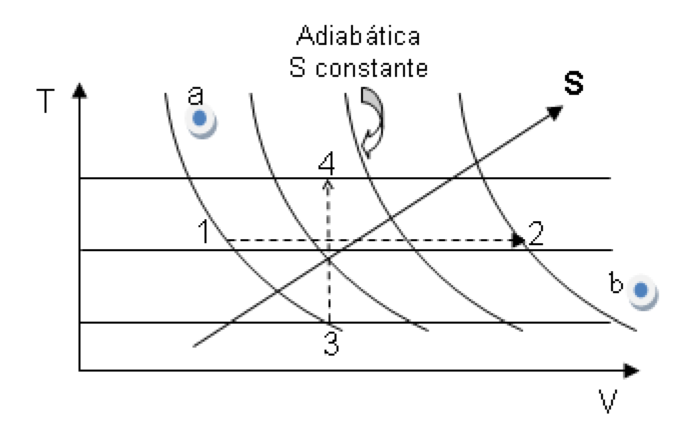


Fig. 7.9: *Plano T-V mostrando familias de isotermas y adiabáticas. La flecha indica la dirección de aumento de la entropía al incrementar la T y el V.*

Generalizando, y observando siempre el mismo diagrama, cualquier proceso que lleve desde el estado **a** hasta el estado **b,** va asociado siempre con un aumento de entropía, independientemente de cómo el sistema evolucionó entre esos estados (reversibles o no) o cuántos hayan sido las etapas involucradas en esa transformación. Por su parte, una transformación que hubiese llevado desde, por ejemplo, el estado 2 al estado 3, la entropía del sistema hubiese disminuido.

Para el sistema, el aumento de entropía se calculará siempre sobre la base de la relación $dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$, para lo que será necesario conocer las magnitudes y condiciones inicial y final o bien será necesario construir una serie de caminos alternativos que lleven desde el estado inicial al final y evaluar los aumentos de entropía en cado uno de ellos y sumarlos.

Si la transformación lleva desde el estado ***a*** al estado ***b***, el aumento de entropía ΔS puede evaluarse simplemente como

$$\Delta S = \int_a^b dS = S_b - S_a = \int_a^b \frac{\delta q_{rev}}{T} \qquad \textbf{7.22}$$

Veremos que para resolver esta integral sólo se requiere información termodinámica sencilla asociada con los estados involucrados en el proceso.

No importa conocer cómo es el proceso que lleve desde el estado inicial ***a*** al estado final ***b***.

La evaluación del aumento de entropía del entorno y por lo tanto el del universo requiere un análisis más detallado. En el caso de un proceso reversible, la respuesta es directa, ya que si se conoce el aumento de entropía del sistema (por ejemplo, resolviendo la integral previa) la del entorno será igual y de signo opuesto a la del sistema. En este caso

$$dS_u = 0, \quad dS = -dS_e \quad \text{Proceso reversible} \qquad \textbf{7.23}$$

Si el proceso que lleva desde el estado **a** al estado **b** es irreversible, será necesario conocer el camino seguido en la transformación para evaluar el ΔS_e, pero no es un requerimiento para ΔS del sistema.

Si la fuente o el entorno con la que el sistema se halla en contacto término está a la temperatura T_e, el aumento de entropía del universo se calculará como

$$\Delta S_u = \int_a^b \frac{\delta q_{rev}}{T} + \left(-\frac{Q}{T_e} \right) > 0 \quad \text{Proceso irreversible} \qquad \textbf{7.24}$$

En este caso, será necesario conocer cuánto calor intercambió el sistema en contacto con la fuente a la temperatura T_e.

En la Ec. 7.24 el término $-\frac{Q}{T_e}$ representa el aumento de entropía del entorno.

Para un proceso infinitesimal,

$$dS_e = -\frac{\delta Q}{T_e} \qquad \textbf{7.25}$$

Debe mencionarse que en la Ec. 7.25, la temperatura del entorno no tiene por qué coincidir con la del sistema tanto en el estado inicial como final.

7.7 Discusión ampliada del aumento de entropía del entorno o fuente térmica (exterior, etc.) y del universo

Debemos recordar que el foco térmico (exterior, fuente, etc.) está definido únicamente por su temperatura o estado térmico. El ***aumento de entropía del exterior se puede calcular en la medida*** que se conozca la cantidad de calor intercambiada con el sistema. Este hecho lo diferencia del sistema, donde, en

principio, si no se conoce el calor intercambiado reversiblemente, no se podrá calcular el aumento de entropía que experimenta dicho sistema. Veremos más adelante que si bien éste es un requisito formal, no es necesario para evaluar el aumento de entropía que experimenta el sistema.

La *desigualdad de Clausius* puede reescribirse como $dS - \frac{\delta q}{T} \geq 0$. La igualdad vale para procesos reversibles, mientras que la desigualdad para los irreversibles.

Al valor $-\frac{\delta q}{T}$ lo definimos previamente como el aumento de entropía del entorno dS_e. De esta forma, la suma algebraica puede escribirse $dS - \frac{\delta q}{T} = dS + dS_e = d(S + S_e) = dS_u$. En esta expresión, a la suma $S + S_e$ se la ha identificado previamente como la entropía del universo S_u.

Así para la transformación isotérmica que lleva al sistema del estado **a→b**, se puede escribir

$$S_b - S_a + S_{e,b} - S_{e,a} = (S_b + S_{e,b}) - (S_a + S_{e,a}) = S_{u,b} - S_{u,a} \geq 0 \qquad \textbf{7.26}$$

Las sumas ($S_b + S_{e,b}$) y ($S_a + S_{e,a}$) representan las entropías del sistema y de su entorno en su estado final e inicial. La composición del sistema y fuente constituye el universo, razón por la cual a estas sumas se las denominó previamente como entropía del universo S_u en sus respectivos estados iniciales y finales.

En general, $S_u = S + S_e$.

En un ciclo se deben cumplir las siguientes condiciones

$$\oint dS = \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \qquad \oint dS_e = \oint \left(-\frac{\delta q}{T}\right) \geq 0 \qquad \oint dS_u \geq 0 \qquad \textbf{7.27}$$

¿Por qué el aumento de entropía del entorno es insensible a la naturaleza del proceso que experimenta el sistema?

Para contestar esta pregunta debemos recordar, en primer lugar, que el exterior está definido por su estado térmico y no depende de los cambios de volumen (configuración) que experimenta el sistema. En segundo lugar, el

entorno no diferencia si el calor proviene de un proceso reversible o no. Si el proceso es reversible, $dS_e=-\frac{\delta q_{rev}}{T}$, donde T es la temperatura de la fuente/foco. Este cambio es igual y de signo opuesto al que experimentó el sistema.

Imaginemos el siguiente proceso ***irreversible***, en el que una masa dada de gas ideal se somete a una ***expansión isotérmica*** entre dos volúmenes V_1 y V_2 contra una presión p_{ext} que, por simplicidad, se supone igual a p_2 Este proceso se indica en la Fig. 7.10, donde se trabaja sobre diagramas p vs V.

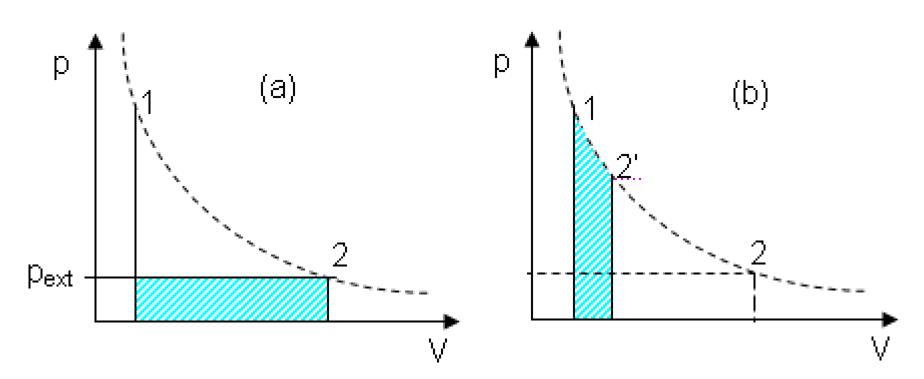


Fig. 7.10: *Comparación entre **(a)** un proceso irreversible y **(b)** un reversible en el que se intercambia la misma cantidad de calor que en (a). Por simplicidad se trabaja con un gas ideal.*

Por ser un gas ideal, el trabajo en este proceso será $-w_{irr}$=área = q_{irr}. Este calor no nos permite calcular el aumento de entropía del sistema, pero ¿por qué nos es útil para evaluar el aumento de entropía del entorno?

Imaginemos ahora el proceso reversible como el indicado en la Fig. 7.10(b), donde el sistema pone en juego la misma cantidad de trabajo pero ahora en forma reversible. En este caso, este trabajo $-w_{rev}=q_{rev}$ = área .

Puede observarse que el trabajo y el calor en ambos casos son iguales, *pero el sistema difiere en el estado final*. En efecto, en el proceso irreversible, el estado final es (2) pero en el irreversible es (2').

El aumento de entropía del sistema en el proceso reversible (b) será:

$\Delta S=\int_1^{2'}\frac{\delta q_{rev}}{T}$ = / T = $-\Delta S_e$, ya que el aumento de entropía del universo $\Delta S_u=0$.

Pero si el calor intercambiado es el mismo en ambos procesos (a) y (b), en contacto con la fuente a la misma temperatura T, entonces debemos esperar que el aumento de entropía que experimente la fuente en ambos procesos sea exactamente la misma. ***Esta "incapacidad" del entorno para distinguir entre los procesos (a) y (b) es la razón por la cual escribiremos que*** $dS_e = -\frac{\delta q}{T}$.

El aumento de entropía del universo en el proceso irreversible se debe a que una fracción de la energía que el sistema puede involucrar como trabajo se disipa como energía térmica (la energía no se crea ni se destruye en el proceso, pero se disipa redistribuyendo en el movimiento caótico molecular la energía no empleada). Analizaremos con más detalle este punto antes de resolver algunos ejemplos sobre el particular. Consideraremos un gas ideal por simplicidad.

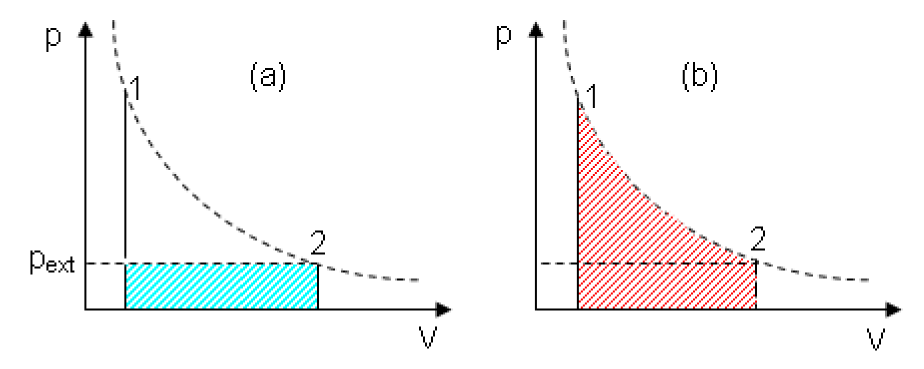


Fig. 7.11: *Comparación de los trabajos realizados entre los mismos estados en un proceso irreversible (a) y otro reversible (b), ambos isotérmicos.*

En el proceso (a) el gas ideal experimentó el proceso irreversible entre los estados 1→2, y en el proceso (b) la misma sustancia experimenta una transformación reversible entre los mismos estados. El proceso (b) contiene toda la información requerida para evaluar el aumento de entropía del sistema. El calor absorbido en el proceso reversible es el área bajo la curva, mientras que el calor absorbido en el proceso irreversible coincide con el área del rectángulo de base (V_2-V_1) y altura p_{ext}. Un simple análisis geométrico (no es lo mejor, pero es ilustrativo) muestra

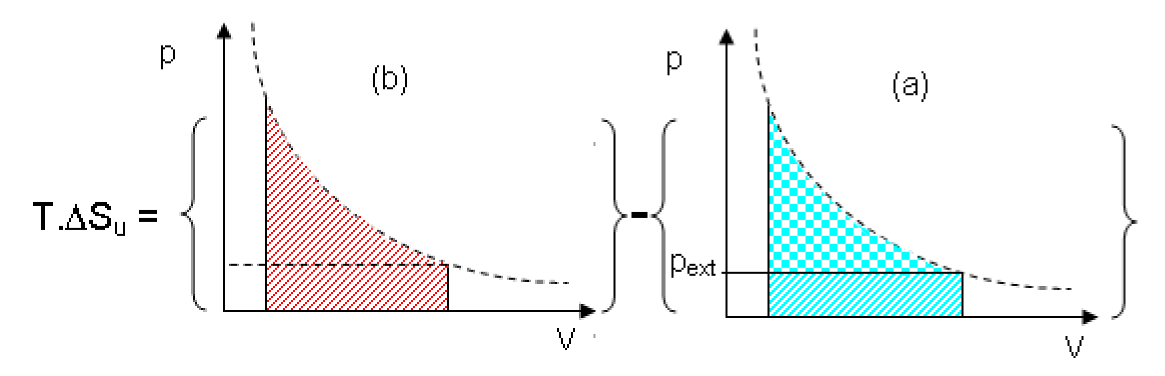


Fig. 7.12: *Análisis de la fracción de energía disipada que conduce al aumento de entropía del universo.*

La Fig. 7.12 muestra que existe una fracción de energía que no se manifiesta como trabajo en el proceso (a) y que se indica como proporcional al área . Esta fracción de energía se degrada como energía térmica, siendo en definitiva el factor que se asocia con el aumento de entropía del universo. Este comportamiento es general y característico de los procesos irreversibles o espontáneos.

Una pregunta pertinente es la siguiente: Si la entropía es una función de estado, qué ocurre con la entropía del entorno cuando el sistema evoluciona entre los mismos estados por una vía reversible y por otra vía irreversible.

Consideremos una transformación cíclica reversible que evoluciona entre dos fuentes térmicas a las temperaturas T_1 y T_2 siguiendo un ciclo de Carnot. El cambio que experimentan el sistema y el entorno se pueden representar en un diagrama entropía-temperatura. De hecho, las entropías del exterior y del sistema no pueden ser iguales, ya que estas magnitudes son propiedades extensivas y las dimensiones de las partes no son comparables ni en tamaño ni en composición.

Si el sistema experimenta la transformación que se representa en la Fig. 7.13(a), el exterior experimenta los cambios que se indican en la Fig. 7.13(b).

Consideremos una transformación cíclica reversible que evoluciona entre dos fuentes térmicas según el camino 1→2→3→4→1, (Fig. 7.13), donde se esquematizan los cambios de entropía del sistema y del exterior. En la transformación reversible, tanto el sistema como el exterior regresan al mismo estado.

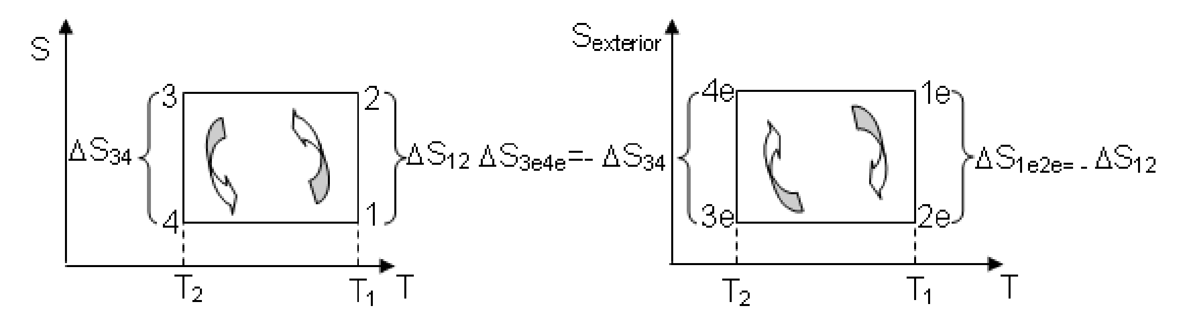


Fig. 7.13: *Esquematización de los cambios de entropía en un ciclo reversible de Carnot en un diagrama S-T. Las líneas horizontales corresponden a los procesos adiabáticos reversibles, que por su naturaleza son isoentrópicos.*

Consideremos ahora una transformación cíclica similar a la indicada en la Fig. 7.13, con la etapa isotérmica 1→2 irreversible. Las etapas siguientes son todas reversibles para el sistema, de manera que en conjunto, el sistema evoluciona según el camino 1→2→3→4→1 (Fig. 7.14).

El exterior evolucionará según 1e→2'e→3'e→4'e→5'e (Fig. 7.15).

Los diagramas muestran que la transformación irreversible, el sistema retorna a las condiciones iniciales pero no así el entorno (parte de 1e y termina en 5'e, con un incremento de entropía en el entorno. La diferencia de entropía del entorno durante el ciclo representa el aumento de entropía que ha experimentado el universo. Para realizar esta comparación, el exterior parte del mismo estado inicial que en el caso reversible.

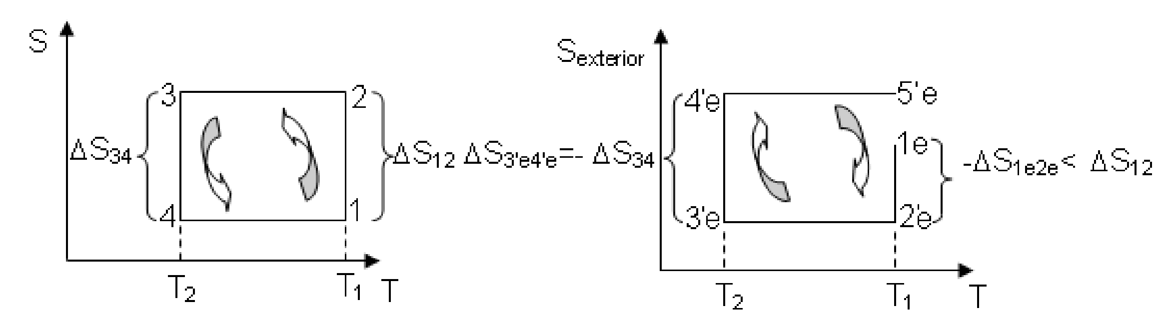


Fig. 7.14: *Evolución de la entropía de un sistema con la etapa 1→2 irreversible. El sistema retorna siempre a la condición inicial. En dicha etapa* $\Delta S_{12} > \frac{Q_{12}}{T_1}$. *Las etapas restantes satisfacen la condición* ΔS_e*=-* ΔS.

Fig. 7.15: *Evolución de la entropía del entorno, donde el sistema experimenta una transformación isotérmica irreversible en la etapa 1→2 irreversible. El sistema retorna siempre a la condición inicial, pero no así el entorno, pues* $-\Delta S_{1e2e} < \Delta S_{12}$. *Las etapas restantes cumplen con la condición* ΔS_e*=-* ΔS.

Puede observarse que la combinación de ambos cambios termina con un aumento de entropía del universo, que en este ejemplo estará dado por $\Delta S_u = S_{e'5} - S_{e1}$.

7.8 Cálculo del aumento de entropía del sistema, entorno y universo en distintos procesos

Ejemplo 1:

Evaluar el aumento de entropía que experimenta un gas ideal, el entorno y el universo en una transformación reversible isotérmica desde un volumen V_a a un volumen V_b. La temperatura del sistema es T.

Atento a lo escrito previamente, y analizando las condiciones isotérmicas del proceso, la resolución de la integral es directa

$$\Delta S = \int_a^b dS = S_b - S_a = \int_a^b \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{Q_{rev}}{T} = -\Delta S_e$$

El calor intercambiado en este proceso, como ya se ha calculado, vale $Q_{rev} = RT \ln \frac{V_b}{V_a}$.

Luego, $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = R \ln \frac{V_b}{V_a}$. Por el carácter reversible del proceso, $\Delta S_u = 0$.

Ejemplo 2:

Evaluar el aumento de entropía, del entorno y del universo resultante de la expansión libre del gas ideal desde un volumen V_a a un volumen V_b.

En este proceso, la presión externa es nula (y por lo tanto distinta de la del sistema antes y después de la transformación). No existe equilibrio mecánico entre el sistema y su entorno, por lo que el p*roceso es irreversible*.

Ahora bien, como se explicitara en la introducción de este capítulo, se cumple que $\delta w = 0$ (pues no ejecuta trabajo). Además $\delta q = 0$ (pues no se requiere energía para separar a las moléculas en el proceso) lo que lleva a que $dU = 0$ (no cambiar la energía cinética molecular promedio) implicando que la temperatura inicial y final del gas es la misma y para el sistema, $dT = 0$.

El aumento de entropía del sistema es el mismo que en el ejemplo 1 (si los estados **a** y **b** son los mismos), y si no es así vale la expresión $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = R \ln \frac{V_b}{V_a}$. Para el entorno, como el proceso neto es adiabático, Q=0, el aumento de entropía del entorno es nula, independientemente de cuál sea su temperatura. Luego, el correspondiente aumento de entropía del universo está dado por

$$\Delta S_u = R.\ln \frac{V_b}{V_a} + \left(-\frac{0}{T_e} \right) > 0 \quad \Rightarrow \Delta S_u = \Delta S = R.\ln \frac{V_b}{V_a}$$

Observe que en este proceso, una cierta cantidad de energía disponible para involucrar bajo la forma de trabajo no se pone en juego. Como la energía no se crea ni destruye, esta cantidad de energía debe transformarse en otra forma de energía. Este proceso conduce a la disipación de energía bajo la forma de energía térmica, de carácter aleatorio.

Ejemplo 3:

Calcular el aumento de entropía del sistema, del entorno y del universo correspondiente al cambio de fase reversible líquido-vapor a presión y temperatura constante.

En este proceso reversible a presión constante sin trabajos extras δw*=0, el calor absorbido reversiblemente está definido por el cambio de la función entalpía. Por lo tanto, para este caso,

$$\delta q_{rev} = dH \quad \Rightarrow dS = \frac{dH}{T} \quad \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad ; \quad \Delta S = -\Delta S_e$$

Ejemplo 4:

Analizar la dependencia de la entropía de una sustancia pura desde el 0 K hasta que la sustancia se encuentra en fase gaseosa a la temperatura T. Considere que la presión es 1 atm.

Para dar respuesta a esta cuestión, retomemos la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura desde el 0 K, que se esquematiza en la Fig. 7.16 para una sustancia pura.

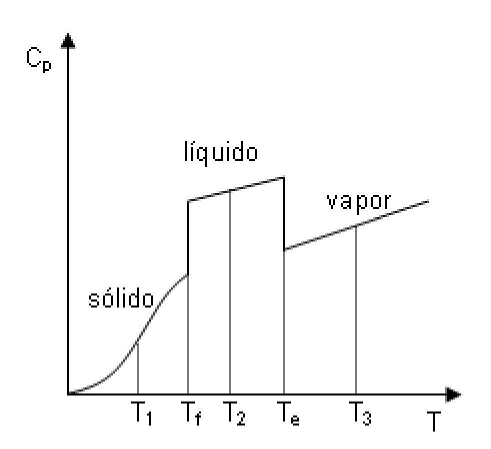


Fig. 7.16: *Esquema cualitativo de la dependencia de C_{pm} con T para una sustancia pura sin transiciones de fases cristalinas*

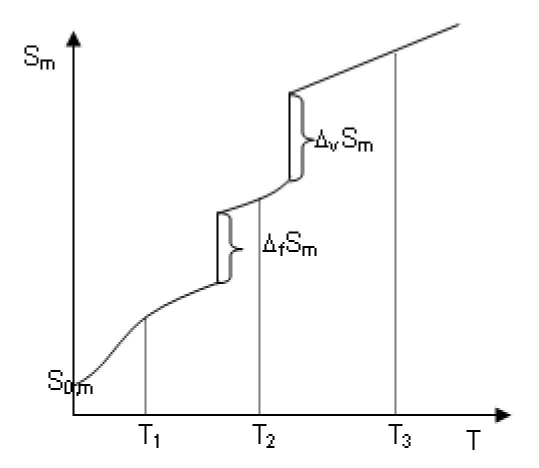


Fig. 7.17: *Comportamiento de la entropía de la sustancia cuyo C_{pm} se esquematiza en la Fig. 7.16. La entropía se calcula a cada temperatura como se indica en el texto.*

En este diagrama sencillo de $C_{p,m}$ versus T, se observan las siguientes regiones: aquellas donde la sustancia se encuentra en una sola fase y aquellas donde cada fase se halla en equilibrio con otra fase. Por lo visto en el ejemplo previo, para el calentamiento de la sustancia a p constante y en ausencia de w_{rev}^*,

$$\delta q_{rev} = dH \quad \Rightarrow dS = \frac{dH}{T} \qquad \textbf{7.28}$$

en la región comprendida entre 0→T_1. En estas condiciones, la sustancia se halla en fase sólida. Luego, $dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_{p,m}}{T}dT \quad \Rightarrow S_m(T_1) = S_{0K,m} + \int_0^{T_1} \frac{C_{p,m,solido}}{T}dT$

A la temperatura de fusión, si la sustancia se halla en fase sólida, vale la ecuación previa con un cambio en el límite superior. El comportamiento de S_m versus T se observa en el diagrama a la derecha.

Pero a la temperatura de fusión, la sustancia puede hallarse en fase líquida, por lo que la entropía respecto del valor $S_{0K.m}$, estará dada por

$$S_m(T_f) = S_{0K,m} + \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m,solido}}{T}dT + \frac{\Delta_m H_f}{T_f}$$

La entropía de la sustancia a la temperatura T_2, respecto al valor en el 0 K, estará dada por

$$S_m(T_2) = S_{0K,m} + \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m,solido}}{T} dT + \frac{\Delta_m H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_2} \frac{C_{p,m,líquido}}{T} dT$$

La entropía a la temperatura de ebullición para la sustancia en estado gaseoso, requiere del conocimiento de la entalpía de vaporización molar, de manera que

$$S_m(T_e) = S_{0K,m} + \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m,solido}}{T} dT + \frac{\Delta_m H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_{p,m,líquido}}{T} dT + \frac{\Delta_m H_e}{T_e}$$

Finalmente, a la temperatura T_3, donde la sustancia se halla en estado gaseoso, la entropía molar estará dada por

$$S_m(T_e) = S_{0K,m} + \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m,solido}}{T} dT + \frac{\Delta_m H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_{p,m,líquido}}{T} dT + \frac{\Delta_m H_e}{T_e} + \int_{T_e}^{T_3} \frac{C_{p,m,vapor}}{T} dT \qquad \textbf{7.29}$$

La representación de la entropía de la sustancia versus la temperatura, se muestra en la Fig. 7.17, donde se observa que esta es una propiedad monótona creciente de T, y que en los cambios de fase hay que sumarle los aumentos de entropía correspondientes.

El valor de $S_{0K,m}$ será motivo de discusión más adelante en el marco del tercer principio de la termodinámica.

Ejemplo 5: Regla de Trouton

Esta regla afirma que a la temperatura de ebullición normal ($p^{\varnothing}$=1 atm), la entropía de vaporización normal es aproximadamente 10,5.R

$$\Delta_m S_e^{\Theta} = \frac{\Delta_m S_e^{\Theta}}{T_e} = 10{,}5.R \quad \Rightarrow \Delta_m H_e^{\Theta} = 10{,}5.R.T_e \qquad \textbf{7.30}$$

Esta regla es una herramienta adecuada para ***estimar*** entalpías de vaporización a la temperatura de ebullición normal, o si la sustancia se descompone antes de alcanzar esta temperatura, pero se puede determinar el cambio de entalpía a temperaturas más bajas, estimar la temperatura de ebullición normal.

La regla de Trouton es otra de las manifestaciones de la ley de los estados correspondientes. Se cumple cuando las sustancias no presentan asociaciones intermoleculares muy intensas (caso enlace hidrógeno) tanto en la fase líquida como en la vapor.

En la Tabla 7.1 se listan valores de entalpías normales de ebullición y de las correspondientes temperaturas de ebullición. Analice si se cumple en estos casos la regla de Trouton. Analizaremos en particular el caso del agua.

Tabla 7.1: *Entalpías de vaporización de líquidos puros a la temperatura de ebullición normal*

sustancia	C_6H_6	CCl_4	C_6H_{12}	acetona	tolueno	metanol	H_2O	etanol	Acido fórmico	acido acético
t_e/°C	80,1	76,7	80,7	56,53	110,6	65	100	78,3	101	118,1
$\Delta_v H_m^{\varnothing}$/ $kJ.mol^{-1}$	30,8	30,0	30,1	32,3	38,6	35,21	40,7	38,6	23,1	23,7
$\Delta_v S_m^{\varnothing}$/ $J.mol^{-1}$	87,2	85,8	85,1	97,97	100,6	104,1	109,1	110,0	61,7	60,6
$\Delta_v S_m^{\varnothing}$/R	10,5	10,3	10,2	11,7	12,1	12,5	13,1	13,2	7,4	7,2

La regla expresa el comportamiento de la entropía de vaporización de sustancias no polares. En algunos sistemas, el valor experimental de $\Delta_v S_m^{\varnothing}$ suele ser mayor que el promedio 10,5 R. Esto ocurre cuando en la fase líquida el grado de ordenamiento de las moléculas, como es el caso del agua y de muchas sustancias que presentan enlace hidrógeno.

Por el contrario, si los valores de $\Delta_v S_m^{\varnothing}$ experimentales son menores que 10,5.R, entonces el grado de estructura de la fase gaseosa es importante. Esta es por ejemplo la situación de los ácidos fórmico y acético, donde existen dímeros en una gran extensión.

En el caso de agua, la entalpía de vaporización estimada por la regla de Trouton debe ser $\Delta_v H_m^{\varnothing}$ = 10,5.R.373 = 32,56 $kJ.K^{-1}.mol^{-1}$.

La diferencia (-8,14 $kJ.mol^{-1}$) con el valor experimental debe asociarse con la estabilidad extra que introducen los enlaces hidrógeno entre las moléculas de agua.

La regla de Trouton para la vaporización de ciertos líquidos permite estimar $\Delta_{vap}H_m$ de sustancias líquidas que se pueden descomponer antes de alcanzar a la temperatura de ebullición. Esta regla afirma que $\Delta_{vap}S_m(T_e)$ = 10,5 R.

Una estimación de la energía de enlace de hidrógeno en agua puede obtenerse de la aplicación de la regla. La entalpía de vaporización a 373,2 K estimada por la regla es 32,6 $kJ.mol^{-1}$. El valor experimental que se lee en la Tabla 7.1 es de 40,7 $kJ.mol^{-1}$. La diferencia entre el valor experimental y el calculado que se obtiene es 8,1 $kJ.mol^{-1}$. En general la energía de enlace hidrógeno puede variar entre aproximadamente 8 y 25 $kJ.mol^{-1}$, de manera que el número obtenido es una estimación del límite inferior, pero a los efectos de poner en evidencia el efecto de este tipo de interacción, se puede admitir que le aporta a las moléculas de líquido una mayor estabilidad que la esperable si no existiese este fenómeno. Es importante recordar que este tipo de enlace es un factor muy importante en los procesos biológicos y en la estructura compleja de moléculas como el ADN.

7.9 Expresiones generales para el cálculo de aumentos de entropía del sistema y del universo en distintos tipos de procesos

Dividiremos estos ejemplos en procesos reversibles e irreversibles.

✓ ***Procesos reversibles***

1.- Proceso isotérmica reversible

Para estos procesos vale $\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{Q_{rev}}{T}$

2.- Proceso adiabático reversible

Por la naturaleza de estos procesos, $\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$

3.- Calentamiento a presión constante para una sustancia pura ($\delta w^*=0$).

En este proceso $\delta q_p = dH = C_p.dT$. Luego

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{p,rev}}{T} = \int \frac{dH}{T} = \int \frac{C_p}{T} dT = \int C_p d\ln T$$

4.- Calentamiento a volumen constante para una sustancia pura ($\delta w^*=0$).

En este proceso $\delta q_V = dU = C_V.dT$. Luego

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{V,rev}}{T} = \int \frac{dU}{T} = \int \frac{C_V}{T} dT = \int C_v d\ln T$$

Estas expresiones son generales para el sistema, experimenten procesos reversibles o irreversibles. En todos los casos deben indicarse los estados inicial y final.

7.10 Transformaciones que combinan simultáneamente cambios de temperatura, presión y/o volumen en distintos tipos de procesos.

Ejemplo 1:

Gas ideal sometido a un proceso entre los siguientes estados

Estado inicial: n=1, p_1, $V_{m,1}$, T_1, $S_{m,1}$

Estado final: n=1, p_2, $V_{m,2}$, T_2, $S_{m,2}$

Trabajando sobre la definición de aumento de entropía e introduciendo la expresión del primer principio para un sistema que no realiza trabajos extras, como es este caso,

$$\int dS_m = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dU_m + pdV_m)}{T} = \int \left(\frac{C_{V,m}}{T} dT + \frac{p}{T} dV_m\right) = \int C_{V,m} d\ln T + \int Rd\ln V_m \qquad \mathbf{7.31}$$

La integración indefinida de esta ecuación (para 1 mol de gas)

$$S_m = C + \int C_{V,m} d\ln T + \int Rd\ln V_m$$

Luego

$$S_m = C + \int C_{V,m} d\ln T + \int Rd\ln V_m = C + C_{V,m}.\ln T + R\ln V_m \qquad \mathbf{7.32}$$

En consecuencia

$$\Delta S = C_{V,m}.\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1} \qquad \mathbf{7.33}$$

También, como el aumento de entropía puede escribirse en términos de la presión y la temperatura

$$\int dS_m = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dH_m - V_m dp)}{T} = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - \int \frac{V_m}{T} dp = \int C_{p,m} d\ln T - \int Rd\ln p$$

Finalmente, en términos de cambios de T y en p, para 1 mol de gas ideal,

$$\Delta S = C_{p,m}.\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1} \qquad \textbf{7.34}$$

Ejemplo 2:

Gas de esferas duras sometido a un proceso entre los siguientes estados

Estado inicial: p_1, V_1, T_1, S_1

Estado final: p_2, V_2, T_2, S_2

La ecuación de estado para 1 mol de gas, p.(V-b)=RT

Recordando la definición de aumento de entropía,

$$\int dS = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dU + pdV)}{T} = \int \left(\frac{C_V}{T}dT + \frac{p}{T}dV\right) = \int C_v d\ln T + \int Rd\ln(V-b)$$

La integración indefinida de esta ecuación conduce a la siguiente expresión

$$S_m = C + C_{V,m}.\ln T + R\ln(V_m - b) \qquad \textbf{7.35}$$

En consecuencia

$$\Delta S_m = C_{V,m}.\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{(V_{m,2}-b)}{(V_{m,1}-b)} \qquad \textbf{7.36}$$

Ejemplo 3:

Gas de van der Waals sometido a un proceso no especificado entre los siguientes estados

Estado inicial: p_1, V_1, T_1, S_1

Estado final: p_2, V_2, T_2, S_2

La ecuación de estado para 1 mol de gas, $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

Por la definición de aumento de entropía,

$$\int dS = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dU + pdV)}{T} = \int \left(\frac{C_{V,m}}{T}dT + \frac{p + \frac{a}{V_m^2}}{T}dV\right) = \int C_v, md\ln T + \int Rd\ln(V_m - b)$$

La integración indefinida de esta ecuación (suponiendo que la capacidad calorífica del gas no depende de la temperatura) permite obtener

$$S_m = C + C_{V,m}.\ln T + R\ln(V_m - b)$$

En consecuencia

$$\Delta S = C_{V,m}.\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{(V_{m,2}-b)}{(V_{m,1}-b)}$$

Ejemplo 4:

Proceso isobárico reversible en un sistema homogéneo

En un proceso de estas características, el sistema experimenta un cambio de temperatura,

Analicemos el caso de una sustancia cualquiera que se somete a un ***proceso reversible*** entre los siguientes estados

Estado inicial: p, V_1, T_1, S_1

Estado final: p, V_2, T_2, S_2

$$\int dS = \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dH)}{T} = \int \frac{C_p dT}{T} = -\Delta S_e \Rightarrow \Delta S_u = 0$$

Para resolver este tipo de situaciones es necesario conocer si la capacidad calorífica depende o no de la temperatura. En el caso general, $C_p = a + b.T + c/T^2$

$$\int dS = \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dH)}{T} = \int \frac{C_p dT}{T} = \int \frac{a + b.T + \frac{c}{T^2}}{T}$$

$$\int \frac{a + b.T + \frac{c}{T^2}}{T} = a.\ln\frac{T_2}{T_1} + b.\Delta T - \frac{c}{2}\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right) = -\Delta S_e \Rightarrow \Delta S_u = 0$$

Ejemplo 5:

Proceso a volumen constante (isocórico) en un sistema homogéneo

Analicemos el caso de una sustancia cualquiera que se somete a un ***proceso reversible*** entre los siguientes estados

Estado inicial: p_1, V, T_1, S_1

Estado final: p_2, V, T_2, S_2

$$\int dS = \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dU)}{T} = \int \frac{C_V dT}{T} = -\Delta S_e \Rightarrow \Delta S_u = 0$$

Si C_V es independiente de la temperatura,

$$\int dS = \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dU)}{T} = \int \frac{C_V dT}{T} = C_V . \ln \frac{T_2}{T_1} = -\Delta S_e \Rightarrow \Delta S_u = 0$$

Ejemplo 6:

Gas ideal sometido a un proceso no especificado

Considere un mol de gas ideal que experimenta una transformación desde sus condiciones iniciales a 300 K y 1 atm hasta que el volumen del sistema se duplica. Si en esta transformación se observa un cambio de entalpía de 2000 J.mol^{-1}, mientras que el calor puesto en juego es de 3500 J.mol^{-1}. Calcular la temperatura final, el ΔU, el trabajo realizado por el sistema en este proceso, el aumento de entropía del sistema y del universo. Se sabe que C_V=3,5xR

Por las características del proceso, ΔS_u=0, de manera que $\Delta S=-\Delta S_e$

Por ser un gas ideal, la presión interna es nula al igual que el coeficiente isotérmico de Joule.

El aumento de las funciones de estado U y S se calculan de la siguiente forma

$$\Delta H = C_p \Delta T = (2{,}5xR + R).(T_2 - 300) = 3{,}5.R = 3500 \quad \Rightarrow \Delta T = 120{,}33 K \Rightarrow T_2 = 420{,}33 K$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = 2{,}5R.420{,}33 = 2499{,}9 \; J.mol^{-1}$$

Aplicando la Ec. 7.34 para el cálculo de la entropía en cada estado,

$$S = C + C_V . \ln T + R \ln V \quad \Rightarrow \Delta S = C_V . \ln \frac{420{,}33}{300} + R \ln 2 = 12{,}8 \; kJ \; mol^{-1}$$

El trabajo se evalúa con el conocimiento de Q y el aumento de energía interna.

$$W = \Delta U - Q = 2499{,}9 - 2000 = 499{,}9 \; J.mol^{-1}$$

7.11 Procesos adiabáticos reversibles. Relaciones de Poisson para un gas ideal

En este caso, δ_{qrev}=0 y dS=0, de manera que la adiabática es isoentrópica como ya se indicara.

La constancia de la entropía da cuenta de la validez de las relaciones de Poisson en procesos adiabáticos reversibles.

Para un gas ideal, hemos visto $dS = C_{V,m} d \ln T + R d \ln V = 0$. Reordenando esta ecuación

$$d\ln T + \frac{R}{C_{V,m}}d\ln V = 0 \quad \Rightarrow \quad d\ln T + d\ln V^{\frac{R}{C_{V,m}}} = 0 \Rightarrow d\left[\ln T + \ln V^{\frac{R}{C_{V,m}}}\right] = d\left[\ln T.V^{\frac{R}{C_{V,m}}}\right] = 0 \qquad \mathbf{7.37}$$

El término $T.V^{\frac{R}{C_{V,m}}}$ debe ser constante, y esta es la relación de Poisson para el gas ideal.

Las ecuaciones de Poisson expresan la constancia de la entropía en un proceso adiabático reversible, razón por la cual no deben aplicarse a procesos adiabáticos que no cumplan con esta condición.

En el caso de un gas de esferas duras, se parte de la relación $dS = C_{V,m}d\ln T + Rd\ln(V_m - b) = 0$, que conduce, por un análisis similar al anterior, a la relación $T.(V_m - b)^{\frac{R}{C_{V,m}}} = C_1$

o su equivalente, $p.(V_m - b)^{\frac{R+Cv}{C_{V,m}}} = C_2$ con $C_{p,m}=C_{V,m}+R$.

En el caso del gas de van der Waals se obtienen las relaciones

$$T.(V_m - b)^{\frac{R}{C_{V,m}}} = C_1 \quad y \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right).(V_m - b)^{\frac{R+C_{V,m}}{C_{V,m}}} = C_2$$

Sin embargo, a diferencia del gas ideal y el gas de esferas duras, en el gas de van der Waals, $C_{p,m} \neq C_{V,m}+R$.

En todos estos ejemplos se ha supuesto que C_V no dependen de T ni de V.

7.12 Problemas de aplicación de las ideas centrales a otros procesos de interés fisicoquímico

Un aspecto a tener siempre presente es que la entropía del sistema es una función de estado. En consecuencia, para un sistema siempre vale (Por ejemplo, para un gas ideal)

$$\int dS = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dU + pdV)}{T} = \int \left(\frac{C_V}{T}dT + \frac{p}{T}dV\right) = \int C_v d\ln T + \int Rd\ln V$$

$$\int dS = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int \frac{(dH - Vdp)}{T} = \int \frac{C_p}{T}dT - \int \frac{V}{T}dp = \int C_p d\ln T - \int Rd\ln p$$

La diferencia se debe buscar en el aumento de entropía de las fuentes, ya que el calor intercambiado difiere del calor intercambiado en un proceso reversible. La fuente está caracterizada solamente por su temperatura.

$$\int dS_e = -\int \frac{\delta q}{T} = -\frac{Q}{T}$$

Analizaremos algunos ejemplos y verificaremos que siempre debe existir un aumento de entropía del universo en todos los casos.

Ejemplo 1:

Cambio de fase irreversible de un líquido metaestable en un sólido estable

Evaluar el aumento de entropía correspondiente al cambio de fase 1 mol $H_2O(l)$ a -5℃ en $H_2O(s)$ a -5℃ y 1 atm de presión. La entalpía molar de fusión vale $\Delta_f H_m$ = 7,5 kJ.mol^{-1}, a 0℃. Las capacidades caloríficas. $C_p^{(l)}$ = 75,3 J K^{-1}mol^{-1}, $C_p^{(s)}$= 38 J.K^{-1}mol^{-1} se considerarán independientes de T.

El proceso corresponde a un cambio de fase irreversible, ya que el agua líquida a -5°C se halla en un estado metaestable. Cuando se induce la transformación a sólido, el proceso ocurre en forma espontánea y si la temperatura del entorno es -5°C, el calor que se pone en juego en esta transformación sólo será de utilidad para evaluar el aumento de entropía del entorno. Como no existe trabajo extra involucrado en esta transformación, y al ocurrir el proceso a p constante, el calor puesto en juego está definido por la diferencia de entalpía entre los estados final e inicial.

Atento a lo discutido previamente, $\Delta S_e = -\frac{\Delta H}{T}$ y se debe cumplir la desigualdad de Clausius, $\Delta S > \frac{\Delta H}{T}$, cualquiera fuese el signo del ΔH asociado al proceso estudiado.

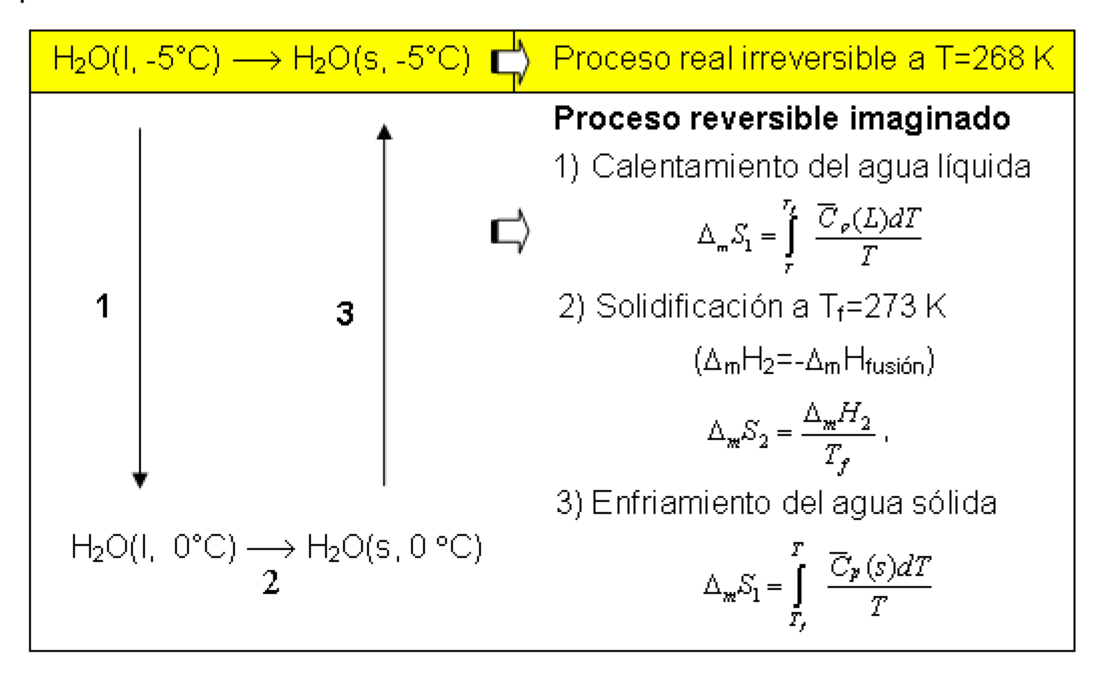
Como ΔH a -5°C no se conoce, es posible evaluarlo planteando un proceso equivalente que lleve al sistema a través de una condición de cambio de fase reversible. Se propone la transformación reversible como la que se indica a

continuación, 1→2→3. Este es un proceso imaginado y su utilidad radica en la posibilidad de evaluar cambios en las funciones termodinámicas. Para aquellas etapas en las que no se tiene a la sustancia en una fase a la presión de trabajo, valen las relaciones siguientes

$$dH = Cp.dT \quad \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}.$$

En este ejemplo se ha considerado que las capacidades caloríficas no dependen de T.



A partir del análisis de este esquema, sumando los cambios de entalpía y de entropía en cada paso se obtiene la información del aumento de entalpía y entropía a 268 K para el sistema.

$$\Delta_m H(268K)/kJ.mol^{-1} = \int_{268}^{273} C_{p,L} dT + (-\Delta_m H_f(273K) + \int_{273}^{268} C_{p,s} dT$$
$$= 0{,}074.(5K) + (-7{,}5) + 0{,}057.(-5K) = -7{,}31$$

El proceso 2 corresponde a la solidificación del agua líquida, y el cambio de entalpía es de signo opuesto a la entalpía de fusión.

El aumento de entropía del sistema a 268 K será

$$\Delta_m S(268K)/J.K^{-1}mol^{-1} = \int_{268}^{273} \frac{C_{p,L}}{T} dT + (-\frac{\Delta_m H_f(273K)}{273} + \int_{273}^{268} \frac{C_{p,s}}{T} dT$$

$$= 0{,}074.\ln\frac{273}{268} + (\frac{-7{,}5}{273}) + 0{,}057.\ln\frac{268}{273} = -26{,}7$$

La única información que se requiere para calcular el aumento de entropía del entorno es el aumento de entalpía a 268 K, ya que la fuente se halla a esa temperatura. Luego, $\Delta S_e / J\ K^{-1}mol^{-1} = -\frac{\Delta H}{268} = -\left(\frac{-7{,}31}{268}\right) = 27{,}2$

El aumento de entropía del universo será la suma de los aumentos del sistema y del entorno:

$$\Delta S_u = 0{,}5\ J.K^{-1}mol^{-1}$$

Ejemplo 2:

Calentamiento reversible de un sólido

Evaluar el aumento de entropía del sistema, del entorno y del universo cuando a presión constante un mol de un metal dado **se calienta** reversiblemente desde T_1 a T_2. Para analizar este proceso es necesario conocer C_{pm}. Por simplicidad se supondrá que la capacidad calorífica es independiente de la temperatura.

De manera similar a la aplicada en el ejemplo previo,

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln\frac{T_2}{T_1} \quad ; \quad \Delta S = -\Delta S_e \quad ; \quad \Delta S_u = 0$$

Ejemplo 3:

Calentamiento irreversible de un sólido

Evaluar el aumento de entropía del universo a presión constante cuando un mol de un metal dado **se calienta** desde T_1 a T_2 en contacto con una fuente térmica a T_2. Se conoce la C_{pm} que se considera independiente de la temperatura.

Este es un ejemplo típico (y de alguna manera, cotidiano) de un proceso irreversible. El sistema, al calentarse de esta forma, no evoluciona en condiciones de equilibrio termodinámica. La temperatura del sistema no está definida (solo la de la fuente térmica y las inicial y final del sistema). El

calentamiento a presión constante requiere que se entregue energía al sistema bajo la forma de calor, estando definida la misma por el aumento de la función entalpía. Así,

$$\Delta_m H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = C_{p,m}.(T_2 - T_1))$$

Con esta información sólo se puede evaluar el aumento de entropía de la fuente o exterior,

$$\Delta S_e = -\frac{\Delta_m H}{T_2} = -\frac{\Delta C_{p,m}(T_2 - T_1)}{T_2}$$

El aumento de entropía del sistema se evalúa de manera similar (en este caso es la misma) que en el ejercicio previo:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln\frac{T_2}{T_1} \quad ;$$

El aumento de entropía del universo es la suma de estas dos contribuciones: $\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_e$

$$\Delta S_u = C_{p,m} \ln\frac{T_2}{T_1} - \frac{C_{p,m}(T_2 - T_1)}{T}$$

Verificaremos que esta suma siempre es positiva. Como $\Delta T = T_2 - T_1$, es posible escribir $T_2 = T_1 + \Delta T$. Reemplazando en la expresión previa en el logaritmo,

$$\Delta S_u = C_{p,m} \ln\frac{T_1 + \Delta T}{T_1} - \frac{C_{p,m}(T_2 - T_1)}{T}$$

El logaritmo se puede desarrollar como una serie de Taylor:

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) = \frac{\Delta T}{T_1} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\Delta T}{T_1}\right)^2 - ....$$

Luego, $\Delta S_u = C_{p,m} \frac{\Delta T}{T_1} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\Delta T}{T_1}\right)^2 + ... - \frac{C_{p,m}\Delta T}{T_2} \approx C_{p,m}.\Delta T\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + ...$

Cómo $T_1 < T_2$; $\Delta T > 0$, y todos los términos superiores del desarrollo son positivos, la suma es siempre positiva, y por lo tanto la entropía del universo se incrementa.

Un resultado similar se hubiese logrado si en lugar de considerar el calentamiento del metal se hubiese planteado su enfriamiento.

Ejemplo 4:

Enfriamiento (o calentamiento) de una parcela de aire como función de la altura

Un ejemplo de interés está relacionado con la dinámica de la atmósfera. Consideremos una masa de aire ascendente o descendente. Se llama parcela de aire a una región con dimensiones de algunos miles de km^2 de extensión. Las diferencias de presión con la altura le imprime a la atmósfera su propio movimiento. Cuando una parcela de aire asciende por convección experimenta una expansión y, como consecuencia de la baja conductividad térmica del aire y la gran masa del aire, se favorecen condiciones de *cuasi adiabaticidad*. Por lo tanto, el proceso ocurre sin que exista transferencia de energía como calor con las parcelas vecinas. Cuando el aire asciende, éste se enfría, mientras que se calienta cuando desciende como es esperable para una expansión o compresión adiabática respectivamente. La tasa de disminución de la temperatura con la altura se denomina *gradiente vertical de expansión* (adiabatic lapse rate, dT/dz), y para una atmósfera estándar su valor es de dT/dz = -6,5 K/km. A partir de cierta altura cesa esta disminución y la temperatura se estabiliza a un valor promedio de promedio de -45°C. A esta región se le llama tropopausa Esta altura es el límite entre la troposfera y la tropopausa. A alturas mayores cobran importancia las reacciones químicas exotérmicos en la atmósfera que invierten el signo de dT/dz.

La disminución de la temperatura con la altura en la troposfera (0-12 km aproximadamente) depende del contenido de agua en la parcela. El valor de referencia indicado previamente vale para una atmósfera seca. La condensación de vapor de agua es un proceso exotérmico, por lo que la tasa es en valor absoluto menor a 6,5 K/km.

La presión disminuye con la altura y esta variación está relacionada con la ecuación barométrica cuya deducción se apoya en la ecuación del gas ideal. Así, la densidad del gas está dada por la expresión ya estudiada $\delta = \frac{M \cdot p}{RT}$.

Admitiendo que la presión es de origen hidrostático, la variación de la presión

con la altura z está dada por $p = -\delta \cdot g \cdot dz$. Eliminando la densidad entre estas ecuaciones se obtiene, $\dfrac{dp}{dz} = -\dfrac{M \cdot g \cdot p}{RT}$

Si consideramos una masa de aire seco que se expande adiabáticamente en condiciones *cuasi reversibles* a medida que asciende en la parcela, y se admite comportamiento ideal del gas, la disminución de la temperatura se puede estimar aplicando las ecuaciones de Poisson $T \cdot V^{\frac{R}{C_V}} = C_1$ y $p \cdot V^{\gamma} = C_2$. La combinación de estas expresiones conduce a la siguiente ecuación, $\dfrac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = C_3$.

Reordenando, $T = \dfrac{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{C_3^{\frac{1}{\gamma}}}$. Derivando respecto de la altura z,

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{p^{-\frac{1}{\gamma}}}{C_3^{\frac{1}{\gamma}}} \frac{dp}{dz}$$

Introduciendo la expresión para dp/dz, se llega a la ecuación

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{M \cdot g}{RT} \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{C_3^{\frac{1}{\gamma}}} = -\frac{M \cdot g}{RT} \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot T = -\frac{M \cdot g}{R} \frac{\gamma-1}{\gamma}$$

Considerando que la composición del aire no se modifica apreciablemente hasta la tropopausa, que el peso molecular promedio del aire es 28,8 y las capacidades caloríficas valen Cv=5/2 R y Cp=7/2 R, entonces γ=7/5. Luego,

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{0{,}0288\, kg \cdot mol^{-1} \cdot 9{,}81\, m \cdot s^{2}}{0{,}08205\, J \cdot K^{-1} mol^{-1}} \cdot \frac{2}{7} = -9{,}8\, K \cdot km^{-1}$$

Este valor es cercano al medido evaluado para condiciones de una atmósfera seca y estandarizada, pero es una estimación aceptable considerando las aproximaciones realizadas.

7.13 Análisis de una reacción química a T y p constantes

La evaluación de los aumentos de entropía en reacciones químicas es un tema central en la fisicoquímica para conocer si en las condiciones del proceso éste

puede ocurrir en forma espontánea o no. Esto es siempre posible evaluando el aumento de entropía del universo.

En el capítulo 8 volveremos a trabajar sobre este tema empleando otras funciones auxiliares (las energías libres de Gibbs y de Helmholtz), que darán información equivalente a la provee el conocimiento del aumento de entropía del universo.

Consideremos una reacción química que tiene lugar a presión y temperatura constante, por ejemplo,

$$\alpha A+\beta B \rightarrow \gamma C +\delta D$$

En este proceso el sistema podrá realizar trabajos de cambio de volumen $p\Delta V$ y trabajos extras w*. Dependiendo de las condiciones de trabajo, el w* podrá ser el resultado de un proceso reversible o irreversible. El grado de irreversibilidad puede ser tal que w*=0. Esto es lo que ocurre normalmente cuando la reacción tiene lugar cuando se permite que las especies reactivas entren en contacto directo. Muchas reacciones pueden ocurrir en forma espontánea, pero en ocasiones es necesaria inducirla, por ejemplo $H_2(g)+½O_2(g) \rightarrow H_2O(L)$, o las que tienen lugar en una bomba calorimétrica donde los procesos de oxidación tienen lugar en exceso de oxígeno haciendo circular corriente eléctrica o mediante una chispa eléctrica que se descarga en el reactor donde tendrá lugar la reacción.

Si la reacción en cuestión es un proceso redox, como por ejemplo la reacción

$$Fe^{+2}+Ce^{+4}\rightarrow Fe^{+3}+Ce^{+3},$$

base para la titulación de Ce^{+4} con sales de Fe^{+2}, la reacción puede ocurrir en forma directa o bien en una pila. En el primer caso, el proceso es una técnica analítica estándar completamente irreversible, en el segundo caso el proceso tiene lugar en forma reversible si se diseña el experimento en forma adecuada (potenciometría).

En un proceso irreversible donde w*=0 (caso límite de máxima disipación de energía disponible para realizar trabajos extras sobre el entorno), a p constante, el calor absorbido está definido por el aumento de entalpía del sistema, a saber, $Q=\Delta U+p\Delta V=\Delta H$. Este calor cumple con la desigualdad de Clausius, pues si ΔS es el aumento de entropía que experimenta el sistema

entre los límites inicial y final, T.ΔS>ΔH. El calor intercambiado Q=ΔH sólo permite evaluar el aumento de entropía del entorno a presión y a la temperatura T de la fuente, T.ΔS_e=-ΔH. Se debe verificar que en este proceso irreversible, ΔS_u>0.

Si la reacción se estudia a p y T constantes pero en forma reversible entre los mismos límites, el primer principio se escribe Q_{rev}=ΔU + pΔV -w^*_{rev}=ΔH- w^*_{rev}. Esta cantidad de energía intercambiada bajo la forma de calor en el proceso reversible permite conocer el aumento de entropía del sistema, y si los límites del proceso reversible coinciden con los correspondientes al proceso irreversible,

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H - W^*_{rev}}{T} \qquad \textbf{7.38}$$

Esta información es la que se requiere para conocer el aumento de entropía del universo en el proceso irreversible

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_e = \frac{\Delta H - W^*_{rev}}{T} - \frac{\Delta H}{T} \quad \Rightarrow \Delta S_u = -\frac{W^*_{rev}}{T} = \frac{|W^*_{rev}|}{T} \geq 0 \qquad \textbf{7.39}$$

Analizaremos una reacción redox sencilla a p y T constantes. Un mol de Zn se deja reaccionar completamente en una solución acuosa de HCl de una cierta concentración a p y T constantes. Evaluar el incremento de entropía del universo correspondiente a la reacción química irreversible:

$$Zn(s) + 2HCl(m) \rightarrow ZnCl_2(m') + H_2(g) \qquad \textbf{7.40}$$

En este proceso, se observa que:

✓ El trabajo realizado es de expansión. En estas condiciones no es posible que estén involucrados trabajos extras. Luego, W* = 0,

✓ El calor puesto en juego en estas condiciones coincide con el aumento de entalpía, Q = ΔU + P.ΔV = ΔH

✓ Con esta información sólo se puede calcular el aumento de entropía del entorno, $\Delta S_e = -\frac{\Delta H}{T}$

✓ El aumento de entropía del sistema ΔS **no** puede evaluarse con la información del calor intercambiado en el proceso irreversible.

Para evaluar el aumento de entropía del sistema, debe idearse un proceso reversible. Esto es posible construyendo una pila sobre la base de la reacción redox.

Para ello, la ***FEM*** de la pila debe medirse en condiciones donde no circule corriente eléctrica, para evitar procesos de disipación de energía. En efecto, al circular corriente a través de un sistema que presenta cierta resistencia interna, se genera calor que perturba al sistema y lo separa del equilibrio termodinámico. Además, ocurren procesos químicos en los electrodos y asociados a la transferencia de carga dentro del sistema, que lo apartan del equilibrio químico entre otros procesos.

En condiciones donde no circula corriente eléctrica por la pila se mide la capacidad del sistema para realizar un trabajo reversible independiente del cambio de volumen W_{rev}*.

Se propone la siguiente pila que cumple con este objetivo (T y T' son los terminales metálicos de la pila que se conectan al instrumento de medida construido del mismo material).

$$T\text{-}Zn/ZnCl_2(m')//HCl(m)/H_2(g)/Pt\text{-}T'$$

La medida del trabajo extra empleando este procedimiento permite analizar el *proceso reversible,* aunque deben tenerse en cuenta los siguientes aspectos:

- ✓ Esta pila debe garantizar que el sistema evolucione entre los mismos estados inicial y final indicados en la reacción indicada en la Ec. 7.40,
- ✓ Ahora en la pila, todos los *trabajos son reversibles* (expansión y eléctrico **W_{rev}*= - nFE** o $|W^*_{rev}|$=nFE)**,**
- ✓ El calor puesto en juego es mayor que en el caso irreversible, pues ahora hay trabajos extras.

$$Q_{rev} = \Delta U + P.\Delta V - W_{rev}^* = \Delta H + nFE = \Delta H + |W^*_{rev}|$$

- ✓ El aumento de entropía del sistema en estudio ΔS

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H - W^*_{rev}}{T} = \frac{\Delta H + nFE}{T} = \frac{\Delta H + |W^*_{rev}|}{T}$$

Con esta información para el sistema puede ahora evaluarse ΔS_u para la reacción espontánea planteada en la Ec. 7.40.

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_e = \frac{\Delta H + nFE}{T} - \frac{\Delta H}{T} \quad \Rightarrow \Delta S_u = \frac{nFE}{T} \geq 0 \qquad \textbf{7.41}$$

Este resultado muestra que en la reacción directa, una cierta fracción de la energía, que pudo emplearse como trabajo útil, se disipa como energía térmica, siendo ésta la razón del incremento de la entropía del universo.

7.14 Ciclos en la región líquido-vapor

Ejemplo 1

Consideremos un ciclo de Carnot en la región líquido-vapor, tal como se esquematiza en la Fig. 7.18. Un mol de una sustancia se somete a un ciclo de Carnot (a → b → c → d) en la región líquido-vapor tal como se detalla en la Fig. 7.18. En el estado -a-, la sustancia se halla en estado líquido mientras que en el estado -b- está en fase vapor. La presión de vapor es de 3 atm y la temperatura de 400K. La expansión adiabática se realiza hasta que la presión de vapor se reduce a 1 atm y la temperatura se reduce a 368 K. En el estado -c-, el sistema se halla constituido por un líquido en equilibrio con su vapor, cuyo título en vapor es 0.97. Si la entalpía de vaporización de esta sustancia es de 10 Kcal/mol y no se modifica con la temperatura, calcular: **(I)** el rendimiento de ciclo. **(II)** el calor intercambiado en las distintas etapas del ciclo **(III)** el trabajo neto en el ciclo **(IV)** el título o fracción de moles de vapor en equilibrio con el líquido en el estado -d- **(V)** el aumento de entropía en cada etapa

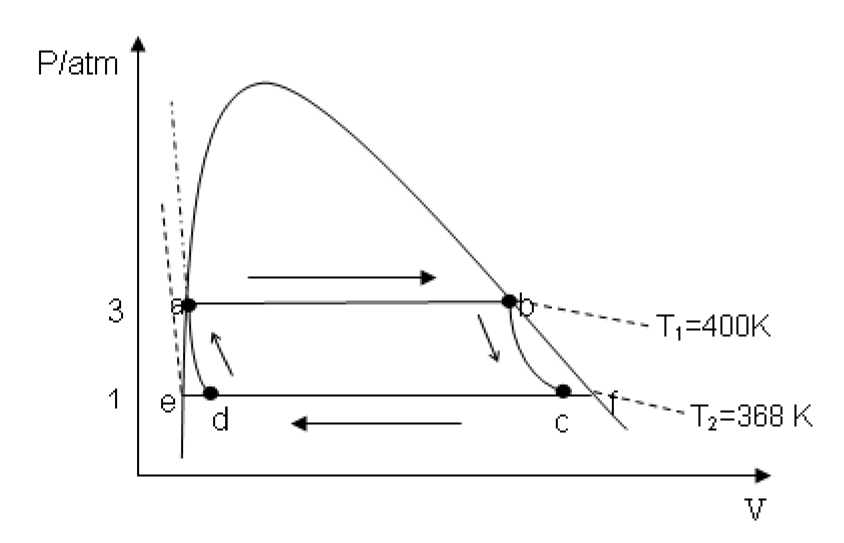


Fig. 7.18: *Ciclo de Carnot en la región líquido vapor, evolucionando entre las temperaturas T_1 y T_2.*

I.- Cálculo del rendimiento η.

Por lo visto previamente, el rendimiento del ciclo de Carnot sólo depende de las temperaturas de las fuentes térmicas. Por lo tanto

$$\eta = \frac{|W_{neto}|}{Q_{ab}} = \frac{Q_{ab} + Q_{cd}}{Q_{ab}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \eta = 1 - \frac{368}{400} = 0{,}08$$

II.- El cálculo del calor intercambiado en las distintas etapas se realiza considerando los tipos de procesos involucrados. La etapa a→b corresponde al proceso de vaporización de 1 mol de líquido para formar 1 mol de vapor a 400 K y 3 atm. En esta región, los calores intercambiados miden los aumentos de entalpía ya que la transformación ocurre a p constante. Por lo tanto,

$$Q_{ab} = \Delta_m H_V = 10\, kcal.mol^{-1}$$

De la definición de rendimiento,

$$\eta = 1 - \frac{Q_{cd}}{Q_{ab}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \frac{Q_{cd}}{Q_{ab}} = -\frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow Q_{cd} = -Q_{ab}\frac{368}{400} = -9{,}2\, kcal.mol^{-1}$$

En las etapas b→c y d→a al ser adiabáticas el calor intercambiado es nulo.

III.- El trabajo neto se puede calcular como

$$\eta = \frac{|W_{neto}|}{Q_{ab}} = 0{,}08 \quad \Rightarrow W_{neto} = -0{,}8\, kcal.mol^{-1}$$

IV.- El título de vapor en el estado -d-.

Este punto requiere un análisis detallado, ya que su cálculo se basa en el carácter extensivo de las propiedades termodinámicas.

Consideremos un sistema que consta de dos fases como corresponde sobre cualquier estado de equilibrio en la región líquido (L)-vapor (V). Sean n_L+n_V el número de moles totales que constituyen el sistema, mientras que x_L e y_V son las fracciones de moles de la sustancia distribuidas entre las fases, y sea F una propiedad extensiva, tal como la entalpía, la energía interna, el volumen, etc., entonces

$$F(n_L+n_V)=F_L + F_V$$

Si $F_L^* \; y \; F_V^*$ son los valores de estas propiedades por mol del componente en fase líquida y vapor respectivamente a la misma temperatura y presión.

Conociendo las fracciones molares en la fase líquida (x_L) y en la fase vapor (y_V) se puede escribir para la propiedad F total,

$$F = F_L + F_V = x_L.F_L^* + y_V.F_V^*$$

con $F_L = x_L.F_L^*$ y $F_V = y_V.F_V^*$. Como $x_L + y_V = 1$, reemplazando en la expresión de F se obtiene

$$F = (1 - y_V).F_L^* + y_V.F_V^* = F_L^* + y_V.(F_V^* - F_L^*)$$

En esta ecuación, $F_V^* - F_L^*$ es la diferencia por mol de la propiedad en el cambio de fase, en la que se transfiere 1 mol de líquido a la fase gaseosa.

Si F=H, entonces la diferencia expresa la entalpía molar de vaporización, mientras que si F=U, la diferencia en cuestión $U_V^* - U_L^*$ será la energía interna molar de vaporización.

En el enunciado del ejemplo, se pide calcular el título del vapor en el estado -d-. Esto se puede hacer ya que la propiedad que se conoce es el cambio de entalpía que experimenta el sistema en la etapa c→d. Por lo tanto, sin acotar el análisis al cambio de entalpía, la propiedad F en los estados c y d se pueden escribir

$$F_c = F_L^* + y_{V,c}.(F_V^* - F_L^*) \qquad \text{y} \qquad F_d = F_L^* + y_{V,d}.(F_V^* - F_L^*)$$

Luego,

$$F_d - F_c = \Delta F_{c \to d} = (y_{V,d} - .y_{V,c}.)(F_V^* - F_L^*)$$

Como la información que se dispone es el cambio de entalpía

ΔH_{cd} = -9,2 kcal.mol^{-1} y el valor de $y_{V,d}$=0,97, se debe verificar

$$H_d - H_c = \Delta H_{c \to d} = -9{,}2\ kcal.mol^{-1} = (y_{V,d} - 0{,}97)\Delta_m H_V = (y_{V,d} - 0{,}97) \times 10\ kcal.mol^{-1}$$

De esta ecuación se puede evaluar el título del vapor en el estado -d-

$$y_{V,d} = 0{,}97 - \frac{9{,}2}{10} = 0{,}05$$

V.- Si F es la entropía, para el proceso reversible no hay inconveniente, ya que en el ciclo se debe cumplir la expresión

$$\eta = 1 - \frac{Q_{cd}}{Q_{ab}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \frac{Q_{ab}}{T_1} = \frac{Q_{cd}}{T_2} \quad \Rightarrow -\Delta S_{cd} = \Delta S_{ab} = \frac{10000}{400} = 25\ cal.K^{-1}mol^{-1}$$

Ejemplo 2:

Consideremos un ciclo que funciona entre las mismas fuentes térmicas que el esquematizado en la Fig. 7.18. Analicemos una situación en la que el sistema parte del estado b y se expande *adiabática e irreversiblemente* entre T_1 y T_2. Supongamos que en el proceso se observa que el título del vapor, en valor absoluto cambia, en un 2% respecto del que alcanzaría reversiblemente (x_d), alcanzando un estado que indicaremos como **g**. Calcular el aumento de entropía que experimenta el sistema y el universo en el proceso b→g y discuta si el estado **g** se hallará a la derecha o a la izquierda del estado -c- indicado en la Fig. 7.18.

Al tratarse de un proceso irreversible en condiciones adiabáticas, la transformación d→g debe ir acompañada de un aumento de entropía del sistema (pues el aumento de la entropía del entorno es nulo). El sistema disipa energía en esta transformación (por ejemplo, por roce interno de las partes mecánicas que constituyen la máquina real). Cómo los límites de temperatura están definidos (T_1 y T_2), la energía que se disipa es usada para vaporizar una fracción de líquido, con lo que debe aumentar el volumen. La fracción de vapor debe ser mayor que la calculada para el estado -c-. La nueva fracción del vapor a la temperatura de 368 K será.

$$y_{V,g} = y_{V,c} \times 1{,}02 = 0{,}984$$

El estado g se hallará a la derecha del estado d. El aumento de entropía puede calcularse empleando un camino reversible, cuya primera etapa es la expansión adiabática reversible a → d, mientras que la segunda corresponderá a la vaporización de 0,02 moles de líquido. Como ΔS_{bc}=0 para el proceso en cuestión, $\Delta S_{bg}=\Delta S_{cg}$.

Recurriendo a la expresión general

$$\Delta S_{b\to g} = \Delta S_{b\to c} + \Delta S_{c\to g} = \Delta S_{c\to g} = S_g - S_c = (y_{V,g} - y_{V,c}.)(S_V^* - S_L^*) = (y_{V,g} - y_{V,c}.)\frac{(H_V^* - H_L^*)}{T_2}$$

Reemplazando

$$\Delta S_{a\to g} = 0{,}02 \times \frac{10000}{368} = 54{,}35\ cal.K^{-1}.mol^{-1}$$

Ejemplo 3:

1 kg de agua evoluciona según un ciclo de Carnot en la región líquido-vapor, entre 180 y 40℃. De tablas de vapor de agua disponibles en la literatura se dispone la siguiente información (Los estados que se mencionan corresponden a los que se muestran en la Fig. 7.18).

estado	t/℃	p/ kg.cm ^{2}	$(U-U_0)$ kcal/kg	$(H-H_0)$ kcal/kg	S kcal/K.kg
a	180	10,225	181,9	182,2	0,5107
b	180	10,225	616,7	663,2	1,5721
e	40	0,0752	39,98	39,98	0,1366
f	40	0,0752	580,3	614,7	1,9718

(1) Calcular el rendimiento del ciclo, **(2)** calcular ΔU, ΔH, q y w en cada etapa del ciclo a → b → c → d, y el título del vapor en c y d. **(3)** calcular ΔS del sistema y del exterior en cada etapa del ciclo.

En esta Tabla, las energías internas y entalpías se expresan respecto de un valor de referencia (Normalmente el agua a su temperatura de ebullición normal). La entropía por su parte, respecto del 0 K.

Aplicando las relaciones vistas en el Ejemplo 1,

a.- Rendimiento del ciclo: $\eta = 1 - \frac{313}{453} = 0{,}3091$

b.- Cálculo de ΔU, ΔH, q y w en cada etapa del ciclo:

De los valores de la Tabla

Etapa a→b

$$\Delta U_{a\to b} = 616{,}7 - 181{,}9 = 434{,}8\,kcal.kg^{-1} \quad ; \quad \Delta H_{a\to b} = 663{,}2 - 182{,}2 = 481{,}0\,kcal.kg^{-1} = Q_{a\to b}$$

$$w = \Delta H_{a\to b} - \Delta U_{a\to b} = 481{,}0 - 434{,}8 = -46{,}2\,kcal.kg^{-1}$$

$$\Delta S_{a\to b} = 1{,}5721 - 0{,}5107 = 1{,}6104\,kcal.K^{-1}kg^{-1}$$

Etapa b→c

Para evaluar los cambios de energía interna, entalpía y calor es necesario calcular el título del vapor en el estado -c-. Esto es posible empleando la

condición de constancia de la entropía en la etapa b→c. Cómo hemos visto, la expresión de la entropía en el punto c está dada por,

$$S_c = S^*_{L,e} + y_{V,c}.(S^*_{V,f} - S^*_{L,e})$$

El aumento de entropía e→f se calcula simplemente con la información indicada en la tabla, $(S^*_{V,f} - S^*_{L,e}) = 1,9718 - 0,1366 = 1,8352\ kcal.K^{-1}.kg^{-1}$.

Recordando que $S_c = S^*_{V,b}$ se obtiene $S^*_{V,b} = S^*_{L,e} + y_{V,c}.(S^*_{V,f} - S^*_{L,e})$

$$y_{V,c} = \frac{1,5721 - 0,1366}{1,8352} = 0,7822$$

En esta etapa el aumento de energía interna y consecuentemente el trabajo son iguales y su valor es -154,1 kcal.kg^{-1}.

Etapa c→d

El título del vapor en el estado -d- se calcula de manera similar a la indicada en el ejemplo 1,

$$\Delta H_{c\to d} = -\ 332,3\ kcal.kg^{-1} = (y_{V,d} - 0,7822)\times\Delta_V H_{e\to f} = (y_{V,d} - 0,7822)\times 574,4\ kcal.kg^{-1}$$

Luego, $y_{V,d}$=0,2034.

En este caso, puede emplearse la expresión aplicada en el cálculo de $x_{V,c}$, teniendo en cuenta que $S_d = S^*_{L,e}$ por hallarse estos estados sobre la misma adiabática. Por lo tanto, $S_d = S^*_{L,e} + y_{V,d}.(S^*_{V,f} - S^*_{L,e}) = S^*_{L,a}$

Luego, $y_{V,d} = \dfrac{S^*_{L,a} - S^*_{L,e}}{S^*_{V,f} - S^*_{L,e}} = \dfrac{0,5107 - 0,1366}{1,9718 - 0,1366} = 0,2038$

El aumento de energía interna en este proceso se calcula sobre la base de la relación

$$\Delta U_{c\to d} / kcal.kg^{-1} = (y_{V,d} - y_{V,c}).(U^*_{V,f} - U^*_{L,e}) = (0,2038 - 0,7822)\times 540,32 = -312,5$$

Como el calor en esta etapa coincide con el $\Delta H_{c\to d}$. Luego, el trabajo en esta etapa donde el sistema se comprime vale 19,8 kcal.kg^{-1}.

Etapa d→a

La energía interna en el estado d se calcula mediante la expresión general

$$U_d / kcal.kg^{-1} = U^*_e + y_{V,d}.(U^*_f - U^*_e) = 39,98 + 0,2038\times(580,3 - 39,98) = 150,1$$

El aumento de energía interna estará dada por

$$\Delta U_{d\to a} = (181{,}9 - 150{,}1)kcal.kg = 31{,}8\ kcal.kg^{-1}$$

En consecuencia, el trabajo en esta etapa de compresión vale 31,8 $kcal.kg^{-1}$.

La entalpía en este estado,

$$H_d\ /\ kcal.kg^{-1} = H_e^* + y_{V,d}.(H_f^* - H_e^*) = 39{,}98 + 0{,}2034 \times (614{,}3 - 39{,}98) = 156{,}8$$

El aumento de entalpía en esta etapa vale

$$\Delta H_{d\to a} = (182{,}2 - 156{,}8)kcal.kg = 25{,}4\, kcal.kg^{-1}$$

El trabajo neto en el ciclo será

$$W_{neto} = (-46{,}2 - 154{,}1 + 19{,}8 + 31{,}8)\, kcal.kg^{-1} = -148{,}7\ kcal.kg^{-1}$$

Ejemplo 4:

La máquina térmica que se consideró en el ejemplo anterior experimenta pérdidas por rozamiento interno de sus partes mecánicas que afectan el trabajo neto en el ciclo. Si estas pérdidas implican que un 5% de la energía disponible para entregar como trabajo se disipa en las etapas de expansión y una cantidad similar se debe entregar durante la compresión, calcular el rendimiento del ciclo y compararlo con el de Carnot que funcione entre las mismas fuentes térmicas. El calor absorbido es ΔH_{ab}.

Consideremos las etapas de expansión a→b→c. En este caso, el sistema entrega una cantidad menor de energía que en la máquina de Carnot.

$$-W_{a\to b\to c} = (46{,}2 + 154{,}1) \times 0{,}95\, kcal.kg^{-1} = 190{,}3\ kcal.kg^{-1}$$

En las etapas de compresión, c→d→a, el sistema recibe una cantidad mayor de energía bajo la forma de trabajo comparada con una máquina de Carnot.

$$W_{c\to d\to a} = 51{,}6 \times 1{,}05\, kcal.kg^{-1} = 54{,}2\ kcal.kg^{-1}$$

El trabajo neto W' en el ciclo

$$W'_{neto} = W_{a\to b\to c} + W_{c\to d\to a} = (-190{,}3 + 54{,}2)\ kcal.kg^{-1} = -136.1\ kcal.kg^{-1}$$

El rendimiento de esta máquina vale

$$\eta_X = \frac{|W'_{neto}|}{\Delta H_{a\to b}} = \frac{136{,}1\ kcal.kg^{-1}}{481\ kcal.kg^{-1}} = 0{,}283$$

Ejemplo 5:

Si el vapor del ejemplo anterior, inicialmente en el estado b sufre una expansión irreversible hasta que la temperatura es 40℃, y se observa que, en valor absoluto, el título del vapor difiere en un 5% respecto del valor que hubiera observado para el proceso b → c, calcular el ∆S del sistema, del exterior y del universo en esta expansión adiabática irreversible.

La solución es similar a la planteada en el ejemplo 2 previo. Si g es el estado final en este proceso, $y_{V,g} = y_{V,c} \times 1{,}05 = 0{,}7822 \times 1{,}05 = 0{,}8213$

$$\Delta S_{b\to g} = \Delta S_{b\to c} + \Delta S_{c\to g} = \Delta S_{c\to g} = S_g - S_c = (y_{V,g} - y_{V,c}.)(S_V^* - S_L^*)$$

Reemplazando por los valores que se conocen de la tabla del ejemplo 1 y del título calculado en este caso,

$$\Delta S_{b\to g} = (0{,}8213 - 0{,}7822) \times (1{,}9718 - 0{,}1366) = 0{,}072\ kcal.K^{-1}.kg^{-1}$$

7.15 Algunas conclusiones de los análisis previos

✓ Los procesos naturales ocurren en forma espontánea en una dirección

✓ Una vez que el proceso natural tuvo lugar, ***es improbable que en forma espontánea***, el sistema retorne a la condición inicial. Por ejemplo, si se coloca una porción de hielo que se toma de un reservorio a 0°C y se le coloca en un recipiente que se halla a 50°C, el sólido funde espontáneamente y el agua líquida se enfría en una extensión que debe ser compatible con la masa de hielo y de agua líquida. Este proceso es espontáneo y lo que resulta improbable es que las moléculas de agua se reagrupen en una región para formar la masa de hielo inicial a 0°C y el resto del líquido se calienta hasta 50°C. El proceso planteado no viola el principio de conservación de la energía, pero violará el segundo principio de la termodinámica, pues de ocurrir, la entropía del universo debería disminuir.

✓ Todo sistema puede retornarse a la condición inicial, pero ahora aparecen modificaciones permanentes en el entorno. Por ejemplo, la mezcla de dos líquidos es un proceso espontáneo. Los cambios térmicos y de volumen no son significativamente elevados. Para volver a separarlos, recuperando los líquidos puros, se puede recurrir a una destilación fraccionada.

La suma de la mezcla espontánea y la destilación posterior configuran para el sistema una especie de ciclo. Ambos procesos son irreversibles, de manera que deberán ir acompañados de aumento de entropía del universo. Pero en la destilación, la cantidad de energía involucrada para la separación es mucho mayor que la obtenida en la mezcla, de manera que ahora en el exterior habrá cambios permanentes, pues recibió una cantidad de energía menor que la que le devuelve al sistema y así regresar a la condición inicial.

✓ En todo proceso espontáneo, el incremento de entropía del universo va asociado con disipación de energía en el sistema, disminuyendo su disponibilidad para realizar trabajo.

✓ En cualquier **sistema aislado** donde ocurra una transformación irreversible, la entropía del sistema se incrementa. Cuando se alcanza el equilibrio, la entropía se mantiene constante.

En consecuencia, la entropía de un sistema en equilibrio es siempre máxima

7.16 Resumen de los conceptos

✓ Una definición del segundo principio podría ser: **No es posible un proceso cíclico en el cual el único resultado sea la absorción de calor de un reservorio y su total conversión en trabajo entregado al exterior del sistema.**

✓ Los cambios espontáneos siempre resultan en el aumento de entropía del universo y en la disipación de energía que se acumula en forma desordenada como energía térmica o de movimiento molecular. El calor si bien es equivalente al trabajo, no tiene el mismo valor. Como hemos discutido, el "calor" está relacionado con la transferencia caótica de energía a diferencia del trabajo, que está asociado con movimientos organizados de las moléculas. Por otra parte, recordemos también, que todos los procesos que ocurren con una velocidad finita, disipan energía en forma de calor debido a las fuerzas de rozamiento.

✓ La entropía, S, es una función de estado que se introduce en el marco del segundo principio, y puede asociarse (con precaución) con el estado de desorden molecular de un sistema.

Otra definición *más accesible del segundo principio podría ser:* **La entropía de un sistema aislado aumenta en el curso de un proceso espontáneo**

$$\Delta S > 0$$

Si el sistema no está aislado, su entropía puede aumentar, disminuir o permanecer constante. Pero si el proceso en dicho sistema es irreversible, entonces la entropía debe aumentar hasta que se alcanza el equilibrio. En esas condiciones de energía interna y volumen constantes la entropía se vuelve máxima.

7.17 Entropía y orden. Interpretación molecular de la entropía

L. Boltzmann postuló que la entropía satisface:

$$S = k \ln W \qquad \textbf{7.42}$$

W es el número de configuraciones de una distribución dada. Consideremos la expansión de un mol de gas en el vacío donde se aumenta el volumen al doble.

$$\Delta S = R \ln (2) = k \ln (2)^{N_0} \quad ;\text{pues } V_f = 2V_i$$

Entonces, comparando con la ecuación postulada por Boltzmann,

$W_f / W_i = 2^{N_0}$ (N_0 = orden de 10^{23}. Luego, W_f / W_i es un número muy grande)

Este resultado indica que cada molécula puede disponer de un volumen que es el doble del inicial.

Pero, ***¿cuál es la probabilidad de que ocurra el proceso inverso?*** Expresado de otra manera, cuál es la probabilidad de que las moléculas desde el volumen V_f espontáneamente se ubiquen en el volumen V_i.

Si consideramos que la probabilidad de que una molécula ocupe la mitad del volumen es 1/2, entonces esta probabilidad será $(1/2)^{N_0}$. Este es un número extremadamente pequeño.

Una idea más conveniente, es admitir que todo proceso que conlleve un aumento del número de configuraciones W desde una configuración inicial particular, deberá ir acompañada con un aumento de entropía,

Por este motivo, es más adecuado pensar que el aumento de entropía en un sistema aislado irá asociado la evolución del sistema desde un estado menos probable a uno más probable. Cuando se detiene el proceso, el sistema alcanza la distribución más probable y la entropía es máxima (para esa configuración del sistema).

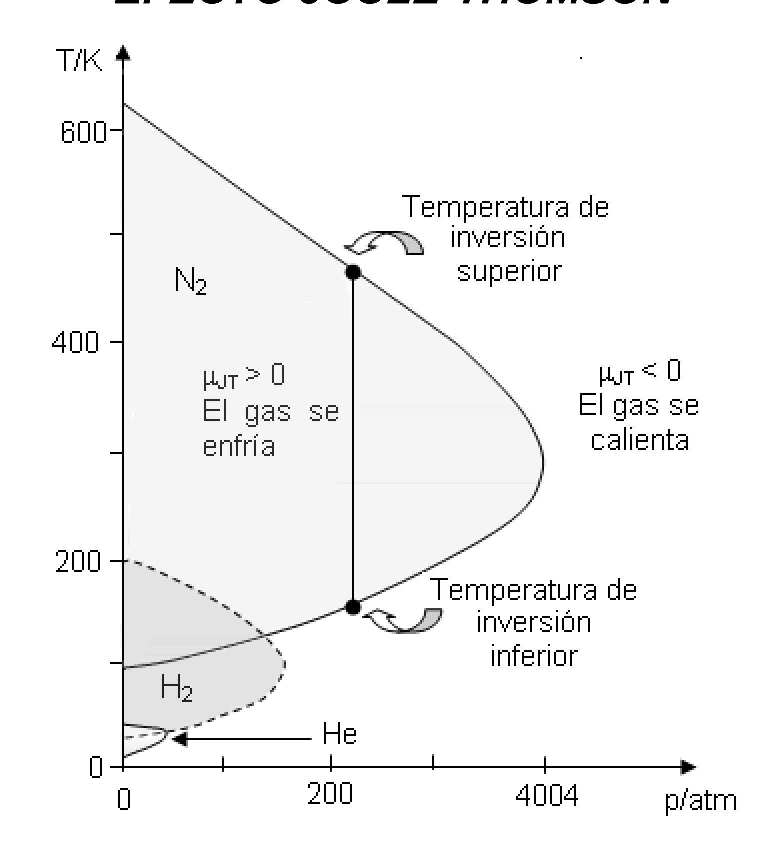
Para más detalles se puede consultar el Anexo I.

CAPÍTULO 8

APLICACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

FUNCIONES AUXILIARES DEL SEGUNDO PRINCIPIO - ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. APLICACIONES

RELACIONES DE MAXWELL
RELACIONES DE GIBBS-HELMHOLTZ
EFECTO JOULE-THOMSON



Capítulo 8

Aplicaciones del segundo principio de la termodinámica

8.1 Introducción

El objetivo general de este capítulo es hallar expresiones generales que resulten de la combinación de la primera y la segunda ley y así obtener la ecuación maestra para el estudio de procesos termodinámicos. Asimismo se analizarán las razones por las cuales el aumento de entropía del entorno presente algunos inconvenientes que determinen la necesidad de emplear información del sistema para decidir si un proceso puede ocurrir en forma espontánea. Esta situación nos llevará a introducir un par de funciones auxiliares conocidas como energías libre de Gibbs (G) y de Helmholtz (A).

Finalmente se obtendrán las relaciones de Maxwell adecuadas para el estudio de sustancias puras y con su apoyo a introducir ecuaciones termodinámicas de estado para el estudio p, V y T de las sustancias reales e ideales.

8.2 Ecuación general para S en términos de U y V o de H y p

La ecuación general que resulta de la combinación entre ambos principios es la siguiente:

$$TdS = dU - \delta w_{exp} - \delta w^* \qquad \textbf{8.1}$$

Aplicando la desigualdad de Clausius

$$TdS \geq dU - \delta w_{exp} - \delta w^* \qquad \textbf{8.2}$$

Una expresión en términos de H puede también ser obtenida, si se recuerda que H = U + pV. Luego, si se diferencia completamente se obtiene,

$$dH = dU + pdV + V.dp$$

y δw_{exp} = - p.dV, resulta

$$TdS \geq dH - V.dp - \delta w^* \qquad \textbf{8.3}$$

La igualdad vale solamente para procesos reversibles.

Un problema importante está relacionado con el conocimiento de la espontaneidad de una transformación empleando información del sistema. Hasta ahora, este conocimiento estuvo relacionado con la evaluación del

aumento de entropía del universo, el cual depende de la determinación del aumento de entropía del exterior, que no siempre es fácil de definir.

En el marco del segundo principio, a partir de las desigualdades expresadas por las Ec. 8.2 y Ec. 8.3, se pueden definir dos nuevas funciones auxiliares para establecer criterios de espontaneidad. Estas nuevas magnitudes se conocen como las funciones energías libres de Helmholtz (A) y de Gibbs (G), que son de mucho valor para los químicos, y cuya evaluación no requiere introducir información sobre el entorno, que aportan información sobre el aumento de entropía del universo.
En los siguientes parágrafos se introducirán estas funciones auxiliares y la discusión detallada de sus aplicaciones se verá en los capítulos de este texto.

8.3 Energía libre de Helmholtz o función trabajo

Consideremos la ecuación Ec. 8.2. Reordenemos la misma, de manera que pueda escribirse

$$TdS - dU \geq -\delta w_{exp} - \delta w^*$$

Si este sistema se somete a un proceso a temperatura constante

$$TdS – dU = d(TS\text{-}U) = - d(U\text{-}TS) \qquad \textbf{8.4}$$

El término U-TS es sólo función del estado del sistema. A esta relación se la denomina función energía libre de Helmholtz y se la designa con la letra A = U-TS

$$- d(U\text{-}TS) \geq pdV - \delta w^* \qquad \textbf{8.5}$$

O también

$$- dA_T \geq pdV - \delta w^* \qquad \textbf{8.6}$$

El subíndice indica que el proceso considerado tiene lugar a T constante. En la Ec. 8.6, la disminución de la función A en condiciones de temperatura constante es mayor (proceso irreversible) o a lo sumo igual (proceso reversible) que la suma algebraica de todos los tipos de trabajos que se ejecutan sobre el sistema. Esto es equivalente a escribir $dA_T \leq - pdV + \delta w^*$

Si el proceso es a T y V constante, es decir, bajo condiciones donde $\delta w_{exp} = 0$ se obtiene

$$dA_{TV} \leq \delta w^* \quad \textbf{8.7}$$

El cambio de la función A en estas condiciones **es menor** o a lo sumo igual que los trabajos extras que se ejecuten sobre el sistema durante un proceso a temperatura y volumen constantes.

Retomando la definición de A, y considerando un cambio infinitesimal en las variables que la caracterizan (T y V) en un sistema homogéneo (w* = 0)

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \quad \textbf{8.8}$$

Diferenciando la función A=U-TS

$$dA = dU - T.dS - SdT = dU - (dU + pdV) - SdT = -pdV - SdT = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$$

La comparación entre términos conduce a las siguientes expresiones para los cambios de la función A en términos de V y de T en un sistema homogéneo.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad y \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \textbf{8.9}$$

Como A es una función de estado, recordando el teorema de Schwartz de las funciones de estado o potenciales, las derivadas parciales cruzadas deben ser iguales. Luego

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \textbf{8.10}$$

Esta es una de las denominadas relaciones de Maxwell.

***Nota*:**

Sea una función f(x,y) cuyo diferencial esté dado por df(x,y) = g(x,y) dx + h(x,y) dy. Se dice que es un diferencial total exacto (y f una función **de estado o potencial**) si se cumple el teorema de Schwartz (Ver cualquier texto de Análisis Matemático), que establece la siguiente igualdad entre las derivadas parciales cruzadas,

$$(\partial g / \partial y)_x = (\partial h / \partial x)_y$$

8.4 Energía libre de Gibbs

Esta función auxiliar, de mucho interés para trabajar en condiciones de presión y temperatura constante, se puede obtener a partir de la Ec. 8.3. Para ello

reordenemos los términos en esa expresión, de manera que pueda escribirse

$$T\,dS - dH \geq V\,dP - \delta w^*$$

Si este sistema se somete a un proceso a temperatura y presión constantes

$$T\,dS - dH = -d(H - TS) \qquad \textbf{8.11}$$

El término H-TS contiene términos propios del estado del sistema y por lo tanto es una función de estado. Esta relación es la función energía libre de Gibbs y se la designa con la letra G, de manera que G = H-TS es la definición de esta propiedad extensiva.

Aunque, al igual que A, G se puede aplicar a cualquier transformación, adquiere importancia para el estudio de procesos químicos cuando se acota a condiciones de presión y temperatura constantes.

$$-d(H - TS) \geq -\delta w^* \qquad \textbf{8.12}$$

En general,

$$dG_{p,T} \leq \delta w^* \qquad \textbf{8.13}$$

El subíndice indica que el proceso considerado se analiza a p y T constantes. La Ec. 10 indica que el cambio de la función G a presión y temperatura constantes **es menor** (proceso irreversible) o a lo sumo igual (proceso reversible) que los trabajos extras que se realicen sobre el sistema.

Si un sistema evoluciona entre dos estados por dos transformaciones diferentes, el aumento de energía libre será el mismo por ser una función de estado, pero diferirán en el trabajo extra realizado. Solamente en el proceso reversible se cumplirá que $dG_{p,T}=\delta w^*_{rev}$. La comparación del $dG_{p,T}$ con el trabajo extra realizado realmente por el sistema servirá de base para decidir sobre la espontaneidad del proceso.

En condiciones donde $\delta w^*_{rev}=0$ a presión y temperaturas constantes, se cumplirá que $dG_{p,T}=0$. Esta situación se presenta por ejemplo en los procesos que involucran una sustancia pura, en cambios de fases entre otros.

Retomando la definición de G, y considerando un cambio infinitesimal en las variables que la caracterizan (T y p) en un sistema homogéneo (w* = 0)

$$G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \qquad \textbf{8.14}$$

Diferenciando G=H-TS y comparando con la expresión previa (Ec. 8.14)

$$dG = dH - T.dS - SdT = dU + pdV + Vdp - T.dS - SdT = Vdp - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

Luego, debe verificarse

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad y \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \textbf{8.15}$$

Aplicando el teorema de Schwartz de las funciones de estado, las derivadas parciales cruzadas deben ser iguales

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{8.16}$$

Esta es otra de las denominadas relaciones de Maxwell de interés para el desarrollo de las distintas secciones de este capítulo.

8.5 Aplicaciones a sistemas de un componente

Analizaremos primero un sistema homogéneo, para el cual los trabajos extras o independientes de cambio de volumen (w*) son nulos.

El primer principio puede escribirse como:

$$dU = \delta q + \delta w_{exp}$$

Aquí, $\delta w_{exp} = - p_{ext}.dV$.

Para un cambio reversible $\delta w_{exp,rev} = -pdV$ y $\delta q_{rev} = T\, dS$. Entonces

$$dU = TdS - pdV \qquad \textbf{8.17}$$

También puede hallarse,

$$dH = T.dS + V.dp \qquad \textbf{8.18}$$

Estas expresiones son válidas para cualquier proceso.

En la Ec. 8.17 para dU, vemos que los cambios de esta función de estado dependen de los cambios de S y de V. En términos matemáticos, U queda expresada como una U(S,V) y por lo tanto:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = T.dS - p.dV \qquad \textbf{8.19}$$

Luego, comparando:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad y \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad \textbf{8.20}$$

En la ecuación para dH, por otro lado, los cambios de esta función de estado dependen de los cambios de S y de p:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp = T.dS + V.dp \qquad \textbf{8.21}$$

Luego, comparando:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad y \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \qquad \textbf{8.22}$$

Las ecuaciones $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \; y \; \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$ definen la temperatura termodinámica de una sustancia en términos de magnitudes termodinámicas fundamentales.

8.6 Expresión para la entropía como función de la temperatura y el volumen

En este caso, nos interesa escribir S(T,V) como función de la temperatura y el volumen. Por lo tanto,

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial T})_V .dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T .dV \qquad \textbf{8.23}$$

La Ec. 8.1, para sistemas homogéneos que sufren procesos reversibles, toma la forma TdS=dU+pdV. Como $dU=C_V.dT + (\partial U/\partial V)_T.dV$, entonces reordenando se obtiene,

$$T.dS = dU + p.dV = C_V.dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right].dV \qquad \textbf{8.24}$$

La comparación entre las Ec. 8.23 y 8.24 conduce a las siguientes relaciones

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{C_V}{T} \qquad \textbf{8.25}$$

$$T.\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \qquad \textbf{8.26}$$

La Ec. 8.26 servirá de base para hallar la primera de las ecuaciones termodinámicas de estado, de la cual podrá evaluarse la presión interna $(\partial U/\partial V)_T$ de las sustancias puras, cualquiera sea la fase en la que se encuentre.

8.7 Expresión para la entropía como función de la temperatura y la presión

En este caso, nos interesa escribir S(T,p). Luego

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial T})_p.dT + (\frac{\partial S}{\partial p})_T.dp \qquad \textbf{8.27}$$

A partir de la Ec. 8.3, para un procesos reversible, TdS=dH-Vdp, y recordando que $dH=Cp.dT+(\partial H/\partial p)_T.dV$, se obtiene,

$$TdS = dH - V.dp = C_p.dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right].dp \qquad \textbf{8.28}$$

La comparación entre las Ec. 8.27 y 8.28 conduce a

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{C_p}{T} \qquad \textbf{8.29}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \qquad \textbf{8.30}$$

La Ec. 8.30 será base para hallar la segunda ecuación termodinámica de estado a partir de la cual se podrá hallar el coeficiente isotérmico de Joule $(\partial H/\partial p)_T$ en cualquier fase de una sustancia pura.

8.8 Ecuaciones termodinámicas de estado. Presión interna y coeficiente isotérmico de Joule

A partir de las relaciones de Maxwell es posible hallar algunas relaciones importantes y muy útiles en el estudio de un sistema de un componente.

8.8.1 Presión interna, $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

Esta propiedad expresa la variación de la energía interna con el volumen a temperatura constante. Hemos visto que $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

Por otro lado, la Ec. 8.26 establece que $T.\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]$. Introduciendo en esta ecuación la relación de Maxwell expresada en la Ec. 8.10, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ obtenemos

$$T.\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad \textbf{8.31}$$

Esta relación es la *ecuación de estado termodinámica para la presión*, porque expresa una magnitud en términos de dos variables y es válida para cualquier sustancia pura.

Luego, a partir de ella se obtiene una relación general para evaluar la presión interna en términos de variables p,V y T para cualquier sustancia pura

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \textbf{8.32}$$

En particular, para sólidos y líquidos, la presión interna se puede expresar en términos de los coeficientes de expansión $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ y de compresibilidad $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Aplicando la regla de la cadena, que establece $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$, se puede demostrar que $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$. Luego, sustituyendo en la Ec. 8.32,

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\beta} - p \qquad \textbf{8.32a}$$

8.8.2 Expresión general para la diferencia C_p-C_v para gases, líquidos y sólidos

En la Ec. 5.43 se planteó la expresión general para la diferencia entre las

capacidades caloríficas a presión y temperatura constantes,

$$Cp - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right).$$

De la ecuación termodinámica de estado para la presión (Ec. 8.31) se obtiene directamente

$$Cp - C_V = T. \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T\, V^2 \frac{\alpha}{\beta}$$

A partir de información experimental se puede evaluar esta diferencia para gases, líquidos y sólidos.

Algunos resultados se muestran en las Tablas 8.1 a 8.3,

Tabla 8.1a: *Valores para la diferencia C_p-C_V y $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ en gases*

Sustancia	p/atm	T/K	$10^6 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ / atm.K^{-1}	$10^6 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ / L.K^{-1}	$C_p - C_V$ / J.K^{-1}mol^{-1}	$(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ /atm
H_2	1	273,16	3663	--	--	5x10^{-4}
N_2	1	273,16	3672	3673	8,36	30x10^{-4}
O_2	1	273,16	3673	--	--	33x10^{-4}
CO_2	1	273,16	3724	3751	8,65	172x10^{-4}
C_2H_2	1	273,16	3741	3772	8,74	219x10^{-4}
C_2H_6	1	273,16	3780	--	--	325x10^{-4}

En general C_p-C_v depende de la presión y de la temperatura. En la Tabla 8.2 se presentan valores del cociente entre estas magnitudes para N_2 a distintas presiones y temperaturas.

Dependencia con p de C_p/C_v para N_2 a 0°C					Dependencia de C_p/C_v con la T a 1 atm			
p/atm	1	50	100	200	t/°C	-79	0	100
C_p/C_v	1,403	1,53	1,65	1,83	C_p/C_v	1,41	1,403	1,401

A temperatura ambiente y 1 atm de presión, la relación Cp/Cv para una molécula diatómica con contribuciones traslacionales y rotacionales,

considerada ideal vale 7/5=1,40. Se observa que a este valor se aproxima el resultado experimental cuando se eleva la temperatura a presión constante.
Se pueden comparar los resultados experimentales con los que se obtienen aplicando el modelo de van der Waals. Como se ha visto, a partir de una expresión aproximada para el producto pV_m de este gas, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} - 2.\frac{a.b}{R^2.T^3}p$. Luego, la diferencia queda expresada como

$$C_p - C_V = T.\frac{R}{V-b}.(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} - 2.\frac{a.b}{R^2.T^3}p) \approx R + \frac{2a}{RT^2}p - 3.\frac{a.b}{R^2.T^3}p^2 .$$

Para N_2, con los valores correspondientes de a = 1,39 atm.L^2.mol^{-2} y b = 0,039 L.mol^{-1}, a 1 atm de presión y 273 K, se obtiene el valor $\overline{C}_p - \overline{C}_V = 8{,}36 J.K^{-1}.mol^{-1} > R$, resultado comparable con el experimental considerando las simplificaciones propias del modelo de van der Waals.
Para el caso de fases condensadas, algunos resultados experimentales se observan en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3: *$C_{p,m}$-$C_{V,m}$ y $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ en líquidos y sólidos a 1 atm y 298 K*

Sustancia	$10^3\alpha$/ K^{-1}	$10^5\beta$/ atm^{-1}	δ/ g.cm^{-3}	$C_p - C_V$ / J.$K^{-1}$$mol^{-1}$	$(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ /atm
H_2O(l)	0,21	4,96	1	0,48	1.261,0
C_6H_6(l)	1,24	9,21	0,879	0,15	4.013,0
Hg(l)	0,181	3,87	13,6	0,376	1.391,0
Pb(s)	0,0861	0,221	11,343	1,85	11.610,0
Cu(s)	0,0501	0,0735	8,933	0,734	20.313,0

Como puede observarse, la diferencia C_{pm}-C_{vm} es menor a R en comparación con los gases debido a que sus menores coeficientes de dilatación y volúmenes molares. La presión interna de un líquido o de un sólido es mucho mayor que la presión atmosférica, lo que les dota de las propiedades características a los líquidos y sólidos.

8.8.3 Coeficiente isotérmico de Joule, $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$

Combinando la Ec. 8.30 $T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V$ y la relación de Maxwell expresada por la Ec. 8.16 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ se obtiene la segunda ecuación termodinámica de estado, para el volumen:

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad \textbf{8.33}$$

El coeficiente isotérmico de Joule se calcula a partir de ecuación previa.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{8.34}$$

8.9 Ejemplos de aplicación de las ecuaciones termodinámicas de estado a modelos de gases

El objetivo de esta sección será la evaluación de la presión interna $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ y el coeficiente isotérmico de Joule $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ para un gas ideal, un gas de esferas duras y un gas de van der Waals.

Ejemplo 1:

Presión interna y coeficiente isotérmico de Joule para el gas ideal

Para evaluar la presión interna, conviene partir de la ecuación de estado, $p = \frac{RT}{V_m}$ para un mol de gas ideal, calcular su derivada $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m}$ y reemplazar en la ecuación

$$\pi = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \Rightarrow \pi = \frac{R}{V_m}.T - p \quad \Rightarrow \quad \pi = 0.$$

Para hallar la expresión del coeficiente isotérmico de Joule, a partir de la

ecuación estado se obtiene $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{p}$. Reemplazando en la ecuación general para el volumen,

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \frac{RT}{p} = T.\frac{R}{p} + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Rightarrow\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

Termodinámicamente, un gas ideal será aquella sustancia para la cual se debe cumplir simultáneamente que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$.

Estos resultados son consistentes con las hipótesis del modelo de gas ideal: una colección de partículas puntuales que no experimentan interacciones entre ellas.

Ejemplo 2:

Presión interna y coeficiente isotérmico de Joule para el gas de esferas duras

Para este gas, $p.(V_m - b) = RT$. Luego, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$. Reemplazando en la ecuación termodinámica para la presión,

$$\pi = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \Rightarrow \pi = \frac{R}{V_m - b}.T - p \quad \Rightarrow \quad \pi = 0$$

Como era de esperar, al no existir atracciones intermoleculares, la presión interna es nula para todo valor de presión, temperatura y volumen.

La situación difiere en el caso del coeficiente isotérmico de Joule, pues

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \Rightarrow V_m = T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \frac{RT}{p} + b = T.\frac{R}{p} + \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = b$$

Este coeficiente no es nulo como consecuencia de la existencia de una región repulsiva entre las moléculas que se manifiesta en su volumen molecular. En la Fig. 8.1 se esquematiza el comportamiento de la entalpía a temperatura constante.

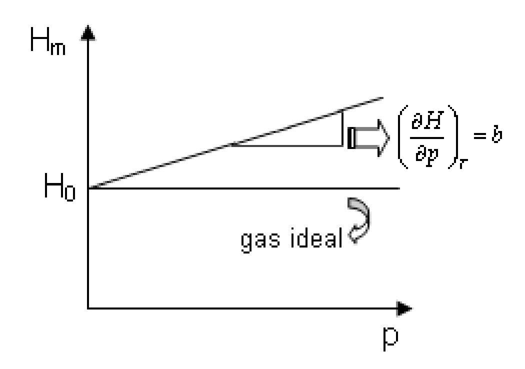


Fig. 8.1: *Comportamiento de H_m para un gas de esferas duras como función de la presión.*

Si H_0 fuese la entalpía del gas a presión p→0, y ésta se tomase como la que le correspondería como gas ideal, el comportamiento de H para ambos gases diferirá con la presión, tal como se lo muestra en el esquema. Por lo tanto, aún en condiciones donde el tamaño de las moléculas es despreciable frente al volumen total del gas, las propiedades termodinámicas de un gas real y el gas ideal no son coincidentes.

Ejemplo 3:

Presión interna y coeficiente isotérmico de Joule para el gas de van der Waals

Para este modelo de gas, $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right).(V_m-b)=RT$.

Despejando p y derivando respecto de T, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V_m-b}$. Sustituyendo esta expresión en la ecuación termodinámica para la presión (Ec. 8.32),

$$\pi=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p \quad \Rightarrow \pi=\frac{R}{V_m-b}.T-p \quad \Rightarrow \quad \pi=\frac{a}{V_m^2}$$

Este resultado lo habíamos propuesto al discutir el modelo de gas de van der Waals. Para el caso del coeficiente isotérmico de Joule, conviene trabajar con la ecuación simplificada

$pV_m=RT+\left(b-\frac{a}{RT}\right).p+\frac{a.b}{(RT)^2}p^2$. Derivando el volumen respecto de la temperatura a presión constante, y luego reemplazando en la ecuación termodinámica de estado para el volumen,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}p - 2\frac{ab}{R^2T^3} \Rightarrow V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

se obtiene

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(b - 2\frac{a}{RT}\right) + 3\frac{ab}{(RT)^2}p \qquad \textbf{8.35}$$

Esta expresión se requerirá para analizar otros procesos de interés.

8.10 Aplicación de las ecuaciones termodinámicas de estado sustancias reales

8.10.1 Gases reales

Para hallar las expresiones tanto para la presión interna como para el coeficiente isotérmico de Joule correspondientes a un gas real, se hace necesario trabajar con los desarrollos del virial vistos en el capítulo 4 (Ec. 4.6 y 4.7):

$$pV_m = RT + A_2.p + A_3p^2 + .. = RT + B_2.\frac{1}{V_m} + B_3\left(\frac{1}{V_m}\right)^2 + ...$$

Para encontrar una expresión general que describa la presión interna de un gas real, conviene derivar el desarrollo del producto pV_m respecto de la temperatura a volumen constante. Esto conduce a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m} + \left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)_V.\frac{1}{V_m^2} + \left(\frac{\partial B_3}{\partial T}\right)_V\frac{1}{V_m^3} + ..$$

Reemplazando en la Ec. 8.32, $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, se obtiene

$$\pi = \left[T.\left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)_V - B_2.\right]\frac{1}{V_m^2} + \left[T.\left(\frac{\partial B_3}{\partial T}\right)_V - B_3\right]\frac{1}{V_m^3} + .. \qquad \textbf{8.36}$$

La Ec. 8.36 muestra que la π se puede desarrollar como una serie de potencias en $\frac{1}{V}$, tal como se propuso con la Ec. 4.25 y la Ec. 4.28 al tratar modelos de gases reales.

Este tipo de desarrollo justifica que en el límite de bajas presiones, la presión interna se anula debido a que los efectos de las fuerzas de interacción se hacen poco relevantes para describir la energía interna. Además muestra que

el tratamiento de van der Waals constituye una simplificación importante, ya que no solo se mantiene el primer término del desarrollo de π, sino que se supone que el factor de proporcionalidad en esta magnitud, $\pi = \frac{a}{V_m^2}$, es independiente de la temperatura.

Para hallar el coeficiente isotérmico de Joule, conviene operar con el desarrollo del producto pV en función de la presión. Luego,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[A_2 . - T.\left(\frac{\partial A_2}{\partial T}\right)_V\right] + \left[A_3 - T.\left(\frac{\partial A_3}{\partial T}\right)_V\right]p^2 + . = \left[B_V . - T.\left(\frac{\partial B_V}{\partial T}\right)_V\right] + \left[A_3 - T.\left(\frac{\partial A_3}{\partial T}\right)_V\right]p^2 + .. \quad \textbf{8.37}$$

En la Ec. 8.37 se tuvo en cuenta que $A_2=B_V$. Este resultado muestra que el coeficiente isotérmico de Joule no es nulo a la temperatura de Boyle, ya que si bien $B_V=0$, no lo es su pendiente a esa temperatura, aún a bajas presiones.

Es interesante comparar que si bien la presión interna tiende a cero cuando p→0, no los es para el coeficiente isotérmico de Joule.

8.10.2 Fases condensadas: Líquidos y sólidos

La presión interna de un líquido o de un sólido se puede evaluar con ayuda de la Ec. 8.32a, $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\beta} - p$. En general, para un líquido, α es del orden de 10^{-4} a $10^{-5}K^{-1}$ y β del orden de $5x10^{-6}$ atm^{-1}. Por ejemplo, para Hg(L), a 1 atm y 20°C, α≅ $2x10^{-4}$ K^{-1} y β≅4 $x10^{-6}$ atm^{-1}.

Atento a lo analizado previamente, $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\beta} - p$. Luego,

$$\pi / atm = 293\frac{2\times10^{-4}}{4\times10^{-6}} - 1 = 14.7\times10^3$$

Obsérvese que la presión interna de una fase condensada es muy superior a la presión normal de 1 atm. Esto le confiere las características a dichas fases (desde volumen propio como ocurre en los líquidos hasta una forma y volumen propio como es el caso de los sólidos, donde π suele ser superior a 15000 atm, tal como se ejemplificara en la Tabla 8.2.

8.11 Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz

Estamos en condiciones de obtener un grupo de ecuaciones de mucha importancia en fisicoquímica y en termodinámica en general, pues se aplican a numerosas situaciones de interés, tanto en procesos físicos como químicos.

Hemos visto que $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = -SdT + Vdp$

Comparando, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad y \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$. La variación de G_m con T es igual a la entropía cambiada de signo. Reemplazando en la definición de la energía libre de Gibbs, $G = H - TS \quad \Rightarrow G = H + T.\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$.

Reordenando, $G - T.\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = H$. Esta ecuación puede escribirse en una forma compacta, si se define $\frac{G}{T}$ y se la deriva respecto de T.

La derivada de esta función conduce a

$$\left(\frac{\partial\left[\frac{G}{T}\right]}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}.\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{T.\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial\left[\frac{G}{T}\right]}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \qquad \textbf{8.38}$$

Una expresión similar se obtiene para la función A, pues

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV = -S.dT - p.dV$$

Comparando $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad y \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$.

Operando de manera similar que la realizada con G, se obtiene

$A = U - TS \quad \Rightarrow A = U + T.\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$. Luego,

$$\left(\frac{\partial\left[\frac{A}{T}\right]}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2} \qquad \textbf{8.39}$$

Estas relaciones para G y para A se conocen como las *ecuaciones de Gibbs-*

Helmholtz.

Para un proceso que lleve a un sistema desde el estado A al estado B, y para los cuales se cuente con la información que se detalla a continuación, pueden obtenerse relaciones de mucha utilidad en el estudio de las transformaciones químicas en general:

Estado A ⟶	Estado B
H_A, U_A	H_B, U_B
$G_A = H_A - TS_A$ $\left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_p = -S_A$ $G_A = H_A + T.\left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_p$ $\left(\frac{\partial\left[\frac{G_A}{T}\right]}{\partial T}\right)_p = -\frac{H_A}{T^2}$	$G_B = H_B - TS_B$ $\left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_p = -S_A$ $G_B = H_B + T.\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_p$ $\left(\frac{\partial\left[\frac{G_B}{T}\right]}{\partial T}\right)_p = -\frac{H_B}{T^2}$

Los cambios asociados a este proceso estarán dados por: $\Delta H = H_B - H_A$, $\Delta U = U_B - U_A$, y para las otras variables,

$$\Delta G = G_B - G_A = (H_B - TS_B) - (H_A - TS_A) = \Delta H - T.\Delta S$$

$$\Delta S = S_B - S_A = -\left[\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_p\right] = \left(\frac{\partial (G_B - G_A)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H + T.\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial\left[\frac{\Delta G}{T}\right]}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad \textbf{8.40}$$

Un conjunto similar puede obtenerse para la función de Helmholtz.

Estas relaciones las emplearemos con frecuencia en capítulos posteriores.

8.12 Dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura y la presión para gases, sólidos y líquidos

El valor de la energía libre con la temperatura para una sustancia pura puede analizarse sobre la base de las expresiones $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad y \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$. Para estudiar el efecto de T y de p, debemos tener presente que la entropía de las fases se incrementa en el siguiente orden, sólido < líquido < gas para una única sustancia, tal como se esquematiza en la Fig. 7.17. El comportamiento aproximado de G con la temperatura a presión constante puede visualizarse en la Fig. 8.2. Por simplicidad se supone que S no es función de T para cada fase, esto es equivalente a considerar que la entropía de cada fase no cambia apreciablemente con la temperatura en el intervalo representado.

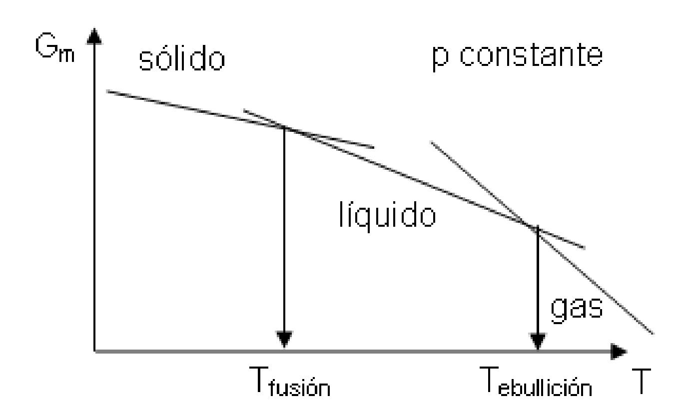


Fig. 8.2: *Representación esquemática de la energía libre molar con T a presión constante.*

La pendiente es la entropía, y debe verificarse que $S_{sólido} < S_{líquido} < S_{gas}$. Cuando se calienta un sólido éste puede fundir ($T_{fusión}$), el líquido resultante se puede calentar hasta vaporizarse ($T_{ebullición}$ si p= 1 atm). Se observa que existen condiciones donde estas curvas se cruzan. Estas son las condiciones que se deben cumplir para que existan fases en equilibrio, donde $G_{mf}=G_{mL}$ a la temperatura de fusión, $G_{mL}=G_{mv}$ a la temperatura de ebullición, y en el punto triple, $G_{mf}=G_{mL}=G_{mv}$.

Para analizar el efecto de la presión a temperatura constante, es importante tener presente que en general el volumen molar de las fases se incrementa al

pasar de sólido →líquido → vapor. Esto es, $V_{sólido} < V_{líquido} << V_{gas}$. Sin embargo, el incremento de la presión será más importante en el caso de los gases que en el de las fases condensadas, pues el volumen no es nada más que la medida de la velocidad de cambio de la energía libre: $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$.

El efecto de la presión se obtiene de integrar $d\overline{G}_T = \overline{V}dp$ para un mol de sustancia. La integración toma la forma

$$\overline{G}_T = C + \int \overline{V}dp$$

En esta ecuación C es una constante de integración y representa la energía libre en alguna condición a determinar a partir de la información experimental disponible. En el caso de gases, una aproximación de cómo cambia G con la presión a temperatura constante puede obtenerse trabajando con un gas ideal, que V_m=RT/p. Integrando se obtiene

$$\overline{G}_T = C + RT\int \frac{dp}{p} = C + RT \ln p \qquad \textbf{8.41}$$

Si se trabaja a la presión estándar, p=$p^{\varnothing}$. En esas condiciones, la energía libre será la del estado estándar $G_m^{\varnothing}$. Luego, a T constante

$$\overline{G}_m^{\Theta} = C + RT \ln p^{\Theta} \quad \Rightarrow G_m = \overline{G}_m^{\Theta} + RT \ln \frac{p}{p^{\Theta}} \qquad \textbf{8.42}$$

La Ec. 8.42 muestra que la energía libre debe incrementarse con el aumento de la presión.

En el caso de sólidos y líquidos, el efecto de la presión sobre el volumen es menos importante, por lo que éste se puede suponer aproximadamente constante. De esta manera se puede integrar $d\overline{G}_T = \overline{V}dp$,directamente, obteniéndose

$$\overline{G}_T = C + \overline{V}p \qquad \textbf{8.43}$$

El comportamiento de G_m con la presión para sólidos, líquidos y gases se esquematiza en el Fig. 8.3.

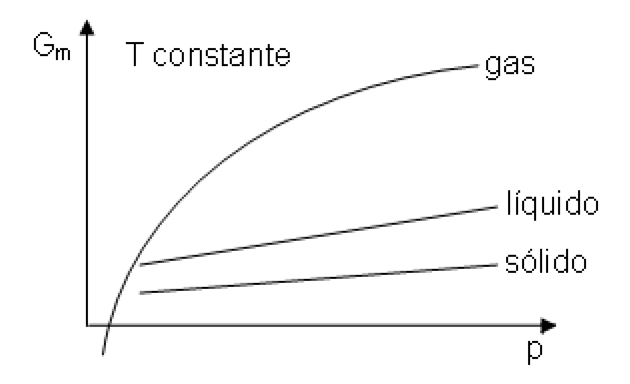


Fig. 8.3: *Dependencia de G_m con la presión en condiciones de temperatura constante.*

La pendiente en cada curva es el volumen molar de la sustancia. Se pueden observar que existen condiciones donde estas curvas se cruzan. Estas son las condiciones de presión a las cuales las energías libres molares son iguales que se deben cumplir para que existan fases en equilibrio. También permite describir la situación de los estados metaestables que se discutirá más adelante.

8.12.1 El problema de la estimación de la presión de vapor en el gas de van der Waals

En el capítulo 4 se analizó con detalle este modelo de gas y se describió cómo podría estimarse la presión de equilibrio líquido-vapor a partir de un ciclo isotérmico esquematizado en la Fig. 4.15. Estamos ahora en mejores condiciones de poder entender qué significado tiene dicha construcción y por qué se habla de presión de vapor en un sistema que se halla siempre en una fase, tal como se planteó la discusión de los estados metaestables sobre la base del modelo de gas de van der Waals. Teniendo en cuenta la dependencia de G_m con la presión y el comportamiento que se debe esperar a partir de la relación general $\overline{G}_T = C + \int \overline{V} dp$, se puede analizar como varía G_m teniendo en cuenta el comportamiento de la isoterma de van der Waals en las distintas regiones indicadas en la Fig. 8.4.

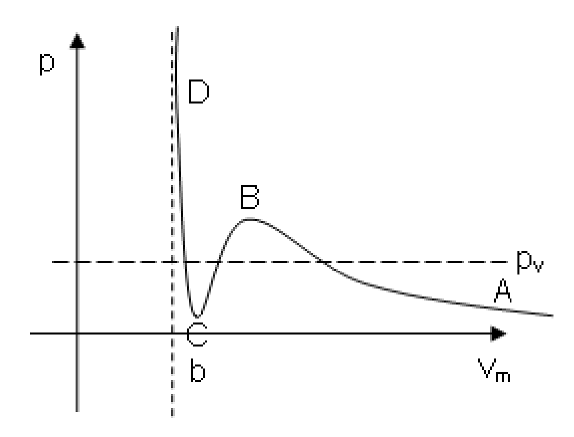


Fig. 8.4: *Isoterma para un gas de van der Waals a $T<T_C$.*

Como se discutió oportunamente, en la región A→B, el comportamiento es similar al de un gas y por lo tanto $\overline{G}_{m,vapor} \propto RT \ln p$. Por su parte en la región B→C y región C→D, la dependencia ya no responde a la forma de la Ec. 8.41, sino que se acercan a la forma de la Ec. 8.43, Si se representa G_m en esas regiones, se obtiene un comportamiento como el esquematizado en la Fig. 8.5,

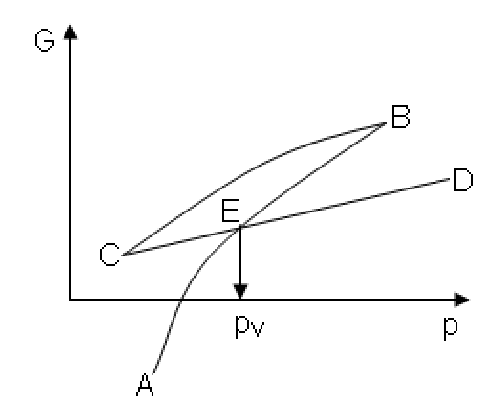


Fig. 8.5: *Representación de la Gm versus la presión en las regiones indicadas en la Fig. 8.4.*

En el tramo A→B, la energía libre molar se incrementa, pero al llegar al estado B, la presión desciende y el volumen también (Fig. 8.4) en el tramo B→C. La energía libre se comporta cualitativamente como se indica en el tramo B→C de la Fig. 8.5. Pero al llegar al estado C, el comportamiento de G_m es el esperable para una fase condensada (Ec. 8.43) y la energía libre se incrementa. Las curvas se cortan en el punto E. La igualdad de energías libres molares es equivalente a la existencia de un equilibrio, tal como se discutiera al construir la Fig. 8.2. La presión a la que se produce este corte es el equivalente a la presión de vapor de equilibrio (E).

Esta construcción permite observar que en los tramos E→B y C→E, las energías libres molares son mayores que las correspondientes a los tramos E→D y C→E, respectivamente. Estas condiciones se corresponden con los estados metaestables en los que experimentalmente se observa un vapor sobreenfriado (cuyo equivalente es el tramo E→B) y un líquido sobrecalentado (cuyo equivalente es el tramo C→E).

8.13 Efecto Joule-Thomson

Bajo esta denominación se engloba y describe al proceso por el cual se fuerza el pasaje de una masa de gas a través de un estrangulamiento desde una región de mayor presión (p_1) a otra de menor presión (p_2) en condiciones adiabáticas. Es básicamente una expansión en la que, dependiendo de las condiciones de trabajo, se observa que durante el proceso, el gas se puede calentar, enfriar o bien la temperatura inicial y final ser las mismas.

El proceso es continuo, pero puede analizarse por unidad de masa o de moles transferida bajo las siguientes condiciones.

Condición inicial: w, p_1, V_1, T_1, U_1, H_1, S_1,

Condición final : w, p_2, V_2, T_2, U_2, H_2, S_2,

La Fig. 8.6 permite visualizar el proceso, en el que se transfiere una masa w de gas en forma completa desde el compartimiento de la izquierda al de la derecha.

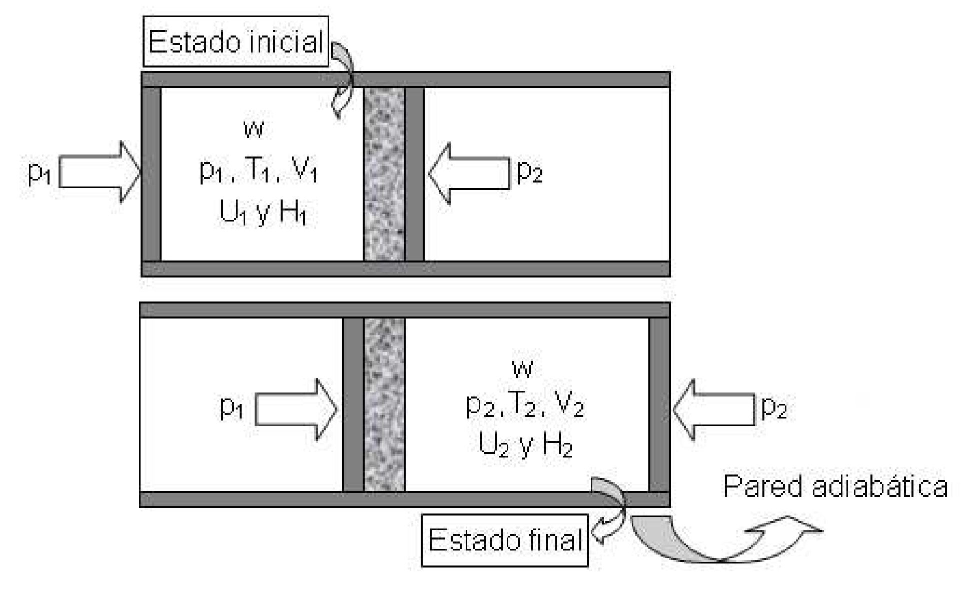


Fig. 8.6: *Representación esquemática del proceso de Joule-Thomson*

Durante este proceso se puede observar cambios que se reflejan en la temperatura del gas. Así, se pueden dar las siguientes variaciones en esta magnitud,

$$T_1 > T_2$$

$$T_1 = T_2$$

$$T_1 < T_2$$

Por ser adiabático, $Q_{neto} = 0$. Por lo tanto, $\Delta U = U_2 - U_1 = -W_{neto}$. El trabajo neto en este proceso proviene de transferir w gramos del gas completamente desde la región de la izquierda hasta la región de la derecha. Este trabajo puede calcularse como suma de dos contribuciones, la energía que se entrega como trabajo ejerciendo la presión p_1, y el que realiza el sistema contra el exterior cuando emerge en la región a la presión p_2. Luego $W_{neto} = -p_1.(0-V_1) - p_2.(V_2-0)$. En consecuencia,

$$U_2 - U_1 = -p_1(-V_1) - p_2V_2 \Rightarrow U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1 \quad \textbf{8.44}$$

Este resultado indica que el proceso de Joule-Thomson es isoentálpico, $\mathbf{H_2 = H_1}$. Este experimento es un ejemplo clásico de un proceso irreversible.

Finalmente, como el proceso de Joule-Thomson es adiabático e irreversible, el aumento de entropía del sistema coincide con la del universo. Luego, $\Delta S > 0$, independientemente de la naturaleza del gas, o si el gas se enfría o se calienta.

8.14 Coeficiente de Joule-Thomson (μ_{JT})

Como dH = 0, entonces

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p dp = 0 \quad \textbf{8.45}$$

Se define como coeficiente de Joule-Thomson a la velocidad de cambio de la temperatura del gas frente a una disminución de la presión en condiciones de entalpía constante. Luego, $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p}{C_p} \quad \textbf{8.46}$$

Como $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ se obtiene:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{V - T.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} \qquad \textbf{8.47}$$

En términos de los coeficientes del virial

$$pV = RT + A_2.p + A_2 p^2 + .. \Rightarrow\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{\partial A_2}{\partial T} + \frac{\partial A_3}{\partial T}.p + ..$$

Introduciendo estas relaciones en la expresión que define el coeficiente de Joule-Thomson,

$$\mu_{JT} = (\frac{\partial T}{\partial p})_H = -\frac{\{A_2.-T.\frac{\partial A_2}{\partial T}\} + \{A_3 - T\frac{\partial A_3}{\partial T}\}p\} + ...}{C_p} \qquad \textbf{8.48}$$

8.14.1 Evaluación del coeficiente de Joule-Thomson para distintos modelos de gases

Ejemplo 1:

Gas ideal

Para un gas ideal, todos sus coeficientes del virial son nulos. Luego, $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ en todas las condiciones de p y T.

Ejemplo 2:

Gas de esferas duras [P.(V_m-b)=RT]

Para un gas de esferas duras, $\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = b$. Luego, $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{b}{C_{p,m}}$ (para toda condición de p y T). Como $b/C_p > 0$, entonces $\mu_{JT} < 0$. Por lo tanto el gas se calienta (siempre en este modelo).

Este resultado sugiere que cuando las fuerzas de repulsión o los factores asociados con los volúmenes de la fase gaseosa sean relevantes, el gas deberá calentarse.

Ejemplo 3:

Gas de Van der Waals

En términos del virial, $\mu_{JT} = (\frac{\partial T}{\partial p})_H = -\frac{\{A_2.-T.\frac{\partial A_2}{\partial T}\} + \{A_3 - T\frac{\partial A_3}{\partial T}\}p\} + ...}{C_p}$

Para este gas $pV_m \approx RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right).p + \frac{a.b}{(RT)^2}p^2$. Luego,

$$\mu_{JT} = (\frac{\partial T}{\partial p})_H = \frac{\{b.-2\frac{a}{RT}\} + 3\frac{a.b}{(RT)^2}p\} + ...}{C_p} \qquad \textbf{8.49}$$

El comportamiento del coeficiente isotérmico de Joule $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ para un gas con a = 1,40 L^2.atm/mol^2 y b = 0.04 L.mol^{-1}, se presenta en la Fig. 8.7. El comportamiento de este coeficiente determinará como se afecte μ_{JT} con la presión y la temperatura.

En la Fig. 8.7 se puede observar que existen condiciones de presión y/o temperatura en las cuales el coeficiente de Joule $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T > 0$ y otras donde $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T < 0$. Existen también condiciones de p y T donde $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$

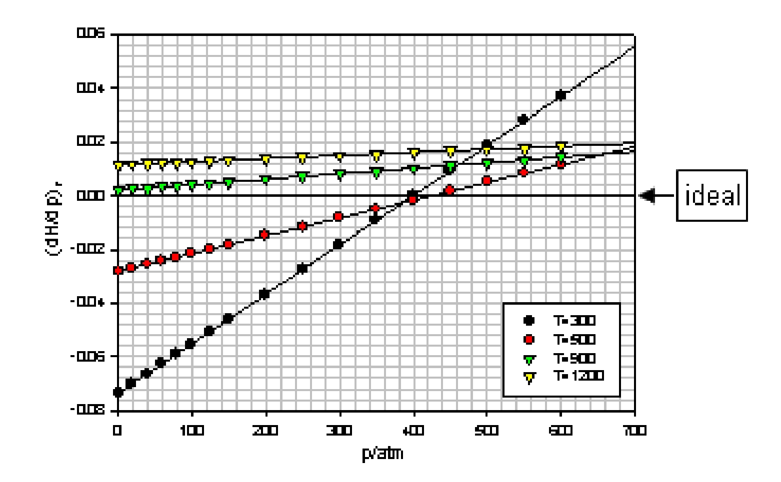


Fig. 8.7: *Comportamiento del coeficiente isotérmico de Joule* $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ *con la presión para el gas de van der Waals a distintas temperaturas.*

En la Fig. 8.7, puede observarse que **a temperaturas menores que el doble de la de Boyle** (T_B = a/R.b), como se ve a 300 y 700 K, y presiones menores que 400 atm, ***el coeficiente isotérmico de Joule es negativo***. Esto implica que el gas debe enfriarse en estas condiciones (De acuerdo con la Ec. 8.46, μ_{JT} es de signo opuesto al coeficiente isotérmico de Joule), pero a presiones mayores, este coeficiente es positivo y en consecuencia el gas debe calentarse.

En cambio, para **temperaturas mayores que el doble de la de Boyle, el coeficiente siempre es positivo** y el gas debería calentarse en el experimento (μ_{JT}<0).

Las condiciones experimentales donde $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ y μ_{JT}=0, permiten dividir al diagrama de presión-temperatura en dos regiones, aquéllas donde la sustancia se enfría y aquéllas donde siempre se calienta. Las temperaturas a la cual estos coeficientes cambian de signo se les denominan "temperaturas de inversión".

Como el proceso es isoentálpico, el coeficiente de Joule-Thomson mide el valor de la pendiente de la recta tangente a las isoentálpicas. Donde el valor de la pendiente μ_{JT}=0 la isoentálpica presenta un máximo. De hecho, existe una familia completa de isoentálpicas, y por lo tanto, tantas temperaturas de inversión como máximos se observen sobre dichas curvas. La envolvente que pasa a través de estos máximos se conoce como "curva de temperaturas de inversión". A la derecha de dicha curva, el gas se calienta, mientras que siempre se enfría dentro de la región que está englobada la curva de temperaturas de inversión.

Ejemplo 4:

Comportamiento de un gas real que se somete al proceso de Joule-Thomson desde una condición inicial a su temperatura de Boyle

Considere un gas que desde un estado inicial a su temperatura de Boyle se somete al experimento de Joule-Thomson. Supongamos que se parte de una condición de presión baja o moderada donde Z ≅ 1. Durante el experimento, se

permite que el gas se expanda hasta presiones muy bajas (p→ 0).

El análisis de la Ec. 8.48 muestra que esta sustancia debe enfriarse.

A la temperatura de Boyle, el segundo coeficiente del virial es nulo, y como las presiones consideradas son moderadas, los coeficientes del virial superiores no tienen peso en la descripción de las propiedades del gas. Para el caso planteado

$$-C_{p,m}\ \mu_{JT} = -T.\frac{\partial A_2}{\partial T} + ... \quad \Rightarrow \quad \mu_{JT} = \frac{T}{C_p}.\frac{\partial A_2}{\partial T} = \frac{T}{C_p}.\frac{\partial B_V}{\partial T} \quad pues \quad A_2 = B_V$$

La pendiente del segundo coeficiente del virial es positiva a la temperatura de Boyle $\frac{\partial A_2}{\partial T} > 0$, tal como se aprecia en la Fig. 4.9. Por lo tanto, μ_{JT}>0 y el gas experimenta una disminución de su temperatura en esta expansión.

El coeficiente de Joule-Thomson del gas ideal es idénticamente nulo en toda condición de presión y temperatura.

Este simple resultado muestra que si bien a la temperatura de Boyle el producto $pV_m \approx RT$ a presiones bajas y moderadas, las propiedades termodinámicas del gas real difieren de la del gas ideal.

8.14.2 Expresiones para las curvas de temperaturas de inversión

Es posible hallar ecuaciones generales para las curvas de temperaturas de inversión como función de la temperatura y de la presión. Para un gas real,

$$-C_{p,m}\ \mu_{JT} = \{A_2.-T.\frac{\partial A_2}{\partial T}\} + \{A_3 - T\frac{\partial A_3}{\partial T}\}p\} + ... = 0 \qquad \textbf{8.50}$$

En el caso de un gas de van der Waals, la curva de temperaturas de inversión satisface la Ec. 8.49. De esta forma, se debe cumplir que el coeficiente de Joule-Thomson se anula cuando $b - 2\frac{a}{RT} + 3\frac{a.b}{(RT)^2}p = 0$. Si esta expresión se multiplica por T^2, y se introduce la T_B=a/R.b, se obtiene $T^2 - 2T_B.T + 3\frac{a}{R^2}p = 0$.

Las temperaturas de inversión se calculan resolviendo esta cuadrática, $T_{inversion} = T_B\left[.1 \pm \sqrt{1 - 3\frac{b^2}{a}p}\right]$.

En la Fig. 8.8 se presenta el comportamiento experimental observado para N_2 y el calculado según el modelo de gas de van der Waals.

En esta figura, puede observarse que para cada presión existen dos temperaturas de inversión, una superior y otra inferior. A p→ 0, la temperatura de inversión superior es $\lim_{p\to 0} T_{inversión} = 2.T_B$. Por encima de esta temperatura el gas se calienta siempre.

Puede verse, que como siempre, el modelo describe las tendencias observadas en los comportamientos pero no da resultados cuantitativos.

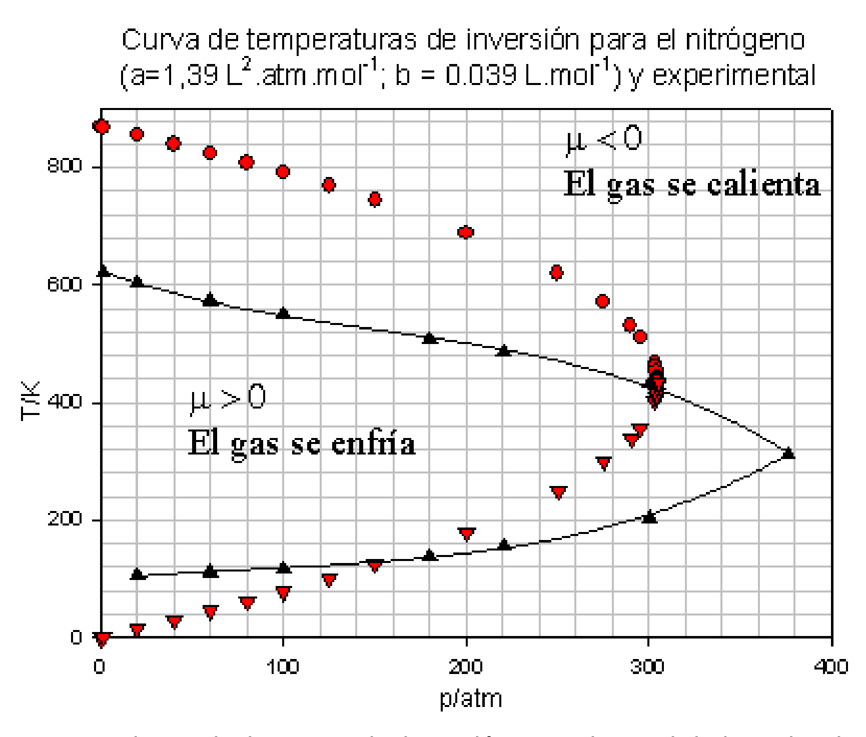


Fig. 8.8: *Comportamiento de la curva de inversión experimental (▲) y el calculado por el modelo de van der Waals para la curva de temperatura de inversión inferior (▼) y para la curva de temperatura de inversión superior (●).*

8.15 Aplicaciones del proceso de Joule-Thomson

El proceso de Joule-Thomson permite condensar un gas de temperatura de ebullición mucho menor que la ambiente. Esto se debe a que el estado crítico y la región de equilibrio líquido-vapor se encuentran en la región donde el gas se enfría. En la Figura se muestra el comportamiento experimental para el nitrógeno. Suponga un experimento donde se parte del gas en condiciones de 400 atm y a 300°C y se le somete a una expansión en las condiciones

isoentálpicas. Si el gas se recoge a 1 atm, se puede observar que la temperatura disminuye hasta aproximadamente 260°C durante el pasaje a través del estrangulamiento. Los estados inicial y final se indican en la Fig. 8.9.

Comportamiento experimental

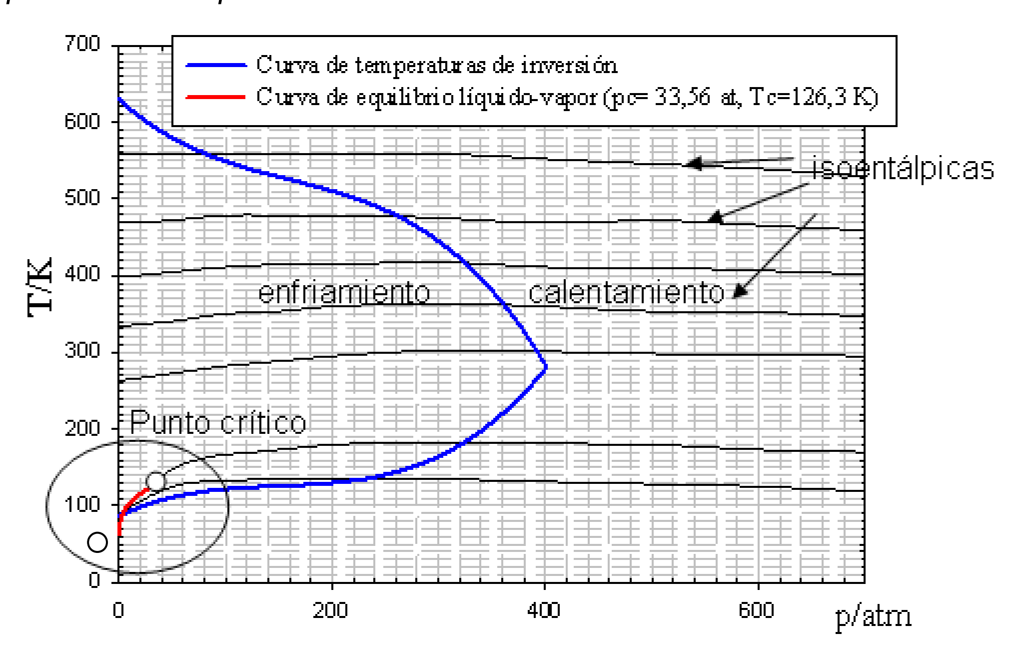


Fig. 8.9: *Comportamiento experimental observado para el gas N_2. Las isoentálpicas experimentales se muestran en dicha figura. La curva de inversión separa la región donde el gas se enfría y la región donde siempre se calienta. Obsérvese que la curva de equilibrio líquido-vapor y el estado crítico se halla en la región donde el gas se enfría.*

En la Fig. 8.10 se muestra un esquema de una máquina que permite condensar un gas.

Aunque el proceso global debe ser adiabático, en este equipo el gas que ingresa se enfría durante el pasaje estrangulado. El gas enfriado se hace circular en contracorriente para disminuir la temperatura del gas que ingresa. Durante el proceso, que es continuo, el gas se enfría en cada pasaje, hasta que tiene lugar la condensación.

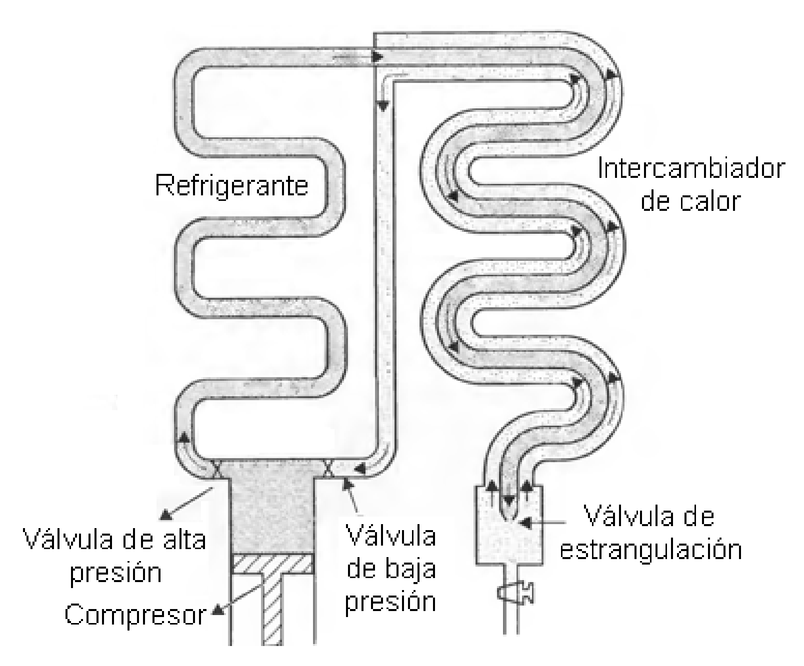


Fig. 8.10: *Esquema básico de una máquina para enfriar gases y condensarlos sobre la base del experimento de Joule-Thomson. Ref: M. Zemansky, "Calor y Termodinámica", Ed. Aguilar (1973).*

En la Fig. 8.11 puede observarse que existe un solapamiento entre las regiones de enfriamiento correspondientes a distintos gases. Esta superposición es base para emplear gases como el N_2 para condensar H_2 o este gas para condensar He, una sustancia importante para trabajar con equipos a temperaturas muy bajas.

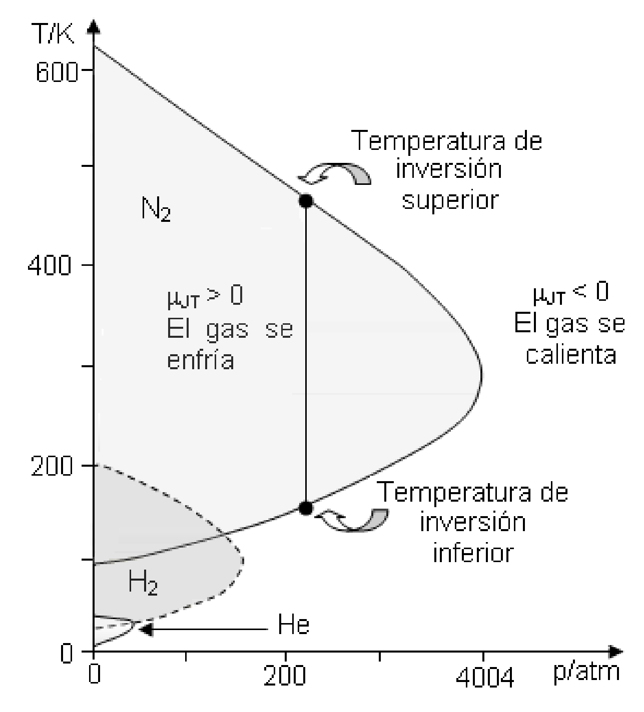


Fig. 8.11: *Esquema de las curvas de temperatura de inversión para distintos gases.*

La Fig. 8.11 presenta cómo las regiones donde distintos gases se superponen permite alcanzar condiciones de temperaturas críticas y de ebullición bajas para poder acceder a ellas con técnicas de enfriamiento sencillas. El efecto Joule-Thomson permite alcanzar condiciones de condensación de dichos gases.

8.16 Aplicación de las funciones A y G al estudio de procesos químicos

Hemos analizado la desigualdad de Clausius combinando el primer y el segundo principio de la termodinámica, debiéndose cumplir que $TdS - dU - pdV + \delta w^* \geq 0$ y su forma equivalente $TdS - dH + V.dp + \delta w^* \geq 0$. Las dos relaciones que derivamos del análisis de estas expresiones fueron la función energía libre de Helmholtz, A=U-TS y la función energía libre de Gibbs, G=H-TS.

Estas funciones disminuyen en todo proceso que va acompañado con un aumento de entropía a temperatura y volumen constantes en el caso de A así como a temperatura y presión constantes en el caso de G. Luego, estos cambios en esas condiciones indican la dirección de un proceso sobre la base de A o de G, dependiendo de las condiciones.

Para evaluar el aumento de la función A o de la función G se deben realizar experimentos que permitan evaluar los trabajos de cambio de volumen y los trabajos extras que el sistema puede realizar en condiciones de reversibilidad termodinámica.

En el caso de la función A o función trabajo, como ya hemos discutido,

$dA = \delta w_{rev} = -pdV + \delta w_{rev}^*$

A volumen constante, $dA = \delta w_{rev}^*$. Luego el aumento de la función puede evaluarse si se diseña un experimento que permita medir el **trabajo reversible** que el sistema es capaz de experimentar en las condiciones dadas.

Tanto en la función A como en la función G, aparece el término TS. Este factor corresponde a la energía que se acumula en el sistema en forma caótica o desordenada. Por lo tanto, cuando a U se le resta el término TS, lo que resta es

la parte de la energía total que queda accesible para la realización de trabajo.

Dado que de un sistema químico, conocer cuanta energía puede extraerse bajo la forma de trabajo, conviene emplear la idea de disminución de energía libre. Así, la disminución de la función A que el sistema puede experimentar en una transformación a temperatura constante indica la máxima cantidad de trabajo que el sistema puede entregar. Cuando un proceso es irreversible, la función A disminuye en la misma extensión, pero el trabajo producido o realizado sobre el medio es menor.

Sabemos que $-dA_T \geq |\delta w|$, donde $|\delta w|$ representa el trabajo total (suma del asociado al cambio de volumen y al trabajo extra) que el sistema ha realizado sobre el entorno. Cuando ese trabajo es realizado en un proceso reversible, ese trabajo es máximo y mide la disminución de la función A evaluada a temperatura constante.

A temperatura y volumen constantes, la disminución de la función A se puede evaluar determinando únicamente los trabajos independientes de cambio de volumen o extras.

$$-dA_{T,V} \geq |\delta w^*| \qquad \textbf{8.51}$$

En el caso de la función G, su disminución a presión y temperatura constantes puede determinarse midiendo los trabajos extras reversibles. En general

$$-dG_{T,p} \geq |\delta w^*| \qquad \textbf{8.52}$$

La función A es de carácter más general que G, pero ésta es cómoda para procesos de interés químico, biológico y tecnológico, ya que son numerosos los procesos que se realizan en condiciones de presión y temperatura constante.

8.17 Las energías libres de Helmholtz y de Gibbs y el aumento de entropía del universo

Hemos visto que el criterio general de espontaneidad se basa en el aumento de entropía del universo: $\Delta Su = \Delta S + \Delta S_{ext}$

Para un proceso irreversible en el que el sistema de volumen constante interactúa con una fuente o entorno cuya temperatura es constante (el sistema

no tiene definida la temperatura durante la transformación), la cantidad de energía intercambiada bajo la forma de calor igual a $q_V = \Delta U$. En consecuencia, el aumento de entropía que experimenta el exterior vale $\Delta S_e = -\frac{\Delta U}{T}$.

Por lo tanto

$$\Delta S_u = \Delta S - \frac{\Delta U}{T} \qquad \textbf{8.53}$$

Si se reordena esta expresión, multiplicando ambos miembros por T, resulta

$T.\Delta S_u = T\Delta S - \Delta U = -\Delta A_{T,V}$ o su forma equivalente $\Delta S_u = -\frac{\Delta A_{T,V}}{T}$ **8.54**

Esta relación justifica el empleo de esta propiedad como criterio de espontaneidad en procesos a *temperatura y volumen constantes, y para ello se requiere del conocimiento de w* reversible. En caso de procesos a temperatura constante deberá evaluarse el w total reversible*.

De manera similar, para un proceso irreversible a presión y temperatura constante de la fuente o exterior, sin producción de trabajo extra, entre el sistema y el exterior se intercambia una cantidad de energía bajo la forma de calor igual a $q_p = \Delta H$. En consecuencia, el aumento de entropía que experimenta el exterior vale $\Delta S_e = -\frac{\Delta H}{T}$. Por lo tanto

$$\Delta S_u = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \qquad \textbf{8.55}$$

Reordenando esta expresión, multiplicando ambos miembros por T y comparando con la expresión del aumento de energía libre de Gibbs,

$$T.\Delta S_u = T\Delta S - \Delta H = -\Delta G_{T,p} \qquad \textbf{8.56}$$

o su equivalente

$$\Delta S_u = -\frac{\Delta G_{T,p}}{T} = -\frac{W^*_{rev}}{T} \qquad \textbf{8.57}$$

De manera similar a la discusión realizada para la función A, esta relación justifica el empleo de G como criterio de espontaneidad en procesos a *temperatura y presión constantes (exclusivamente)*.

8.18 Evaluación del cambio de energía libre asociado a una reacción redox

Consideremos nuevamente la reacción $Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$

Esta reacción puede estudiarse en un reactor (un vaso de precipitado que contiene una solución de HCl(aq) en exceso al que se le agrega una granalla de Zn) y en una pila donde las especies están a las mismas concentraciones y fases que en el proceso que describe la reacción química. Esta condición garantiza que en ambos procesos o situaciones, los estados inicial y final sean los mismos y los cambios en las funciones de estado sean también los mismos. El proceso debe estudiarse a temperatura y presión constantes. En ambos casos, los cambios energéticos pueden evaluarse por mol de reacción, trabajando con la ecuación escrita previamente.

Caso 1: Reacción directa, sin producción de trabajo extra.

La reacción se lleva a cabo en un reactor a temperatura T, y presión p constantes. Lo primero que debe destacarse es que el **proceso es irreversible** y avanza (en exceso de HCl) hasta que todo el Zn se ha disuelto. En estas condiciones, el único tipo de trabajo que el sistema puede ejecutar está asociado al de cambio de volumen (desprendimiento de gases y cambios en las contribuciones de volumen de las especies en solución y sólida. En otras palabras, $w_{exp} = -p.\ \Delta V \cong -\Delta v.RT$) mientras que $w^* = 0$).

Aplicando el primer principio, $\Delta U = q - p.\ \Delta V$. Por lo tanto, $\Delta H = q_p$.

El aumento de entropía que puede evaluarse con esta información es solamente el que experimenta el exterior, es decir, $\Delta S_e = -\dfrac{\Delta H}{T}$.

Sabemos que el proceso es espontáneo (ya que la reacción ocurre directamente, a menos que separemos los reactivos) y que para evaluar el aumento de entropía del universo es necesario imaginarse alguna transformación reversible que nos lleve del estado inicial al final (en este caso, de las concentraciones iniciales de los reactivos a las finales de los productos). Por la Ec. 8.52, debe cumplirse que $\Delta G_{pT} < 0$ y por la Ec. 8.57, se debe satisfacer $\Delta S_u > 0$, ya que la cantidad de energía disipada en la reacción directa

es -W^*_{rev}.

Para evaluar cuánta energía se disipa en esta reacción directa, hay que realizar medidas de W^*_{rev}.

El armado de una pila, permite resolver este problema.

Caso 2: Medida del trabajo extra reversible. Medida de la FEM en una pila.

Se arma la pila $Zn/ZnCl_2(aq)//HCl(aq)/H_2(g)/Pt$ (se han omitido los terminales de la pila). Las concentraciones en cada electrodo son las mismas que en el ***caso a***. *La medida de la FEM de la pila* E, *se realiza experimentalmente por el método de oposición* o potenciométrico, para impedir la circulación de corriente eléctrica. Esto permite garantizar que al no ocurrir ningún proceso asociado a la circulación de corriente por el interior, el sistema se halla en equilibrio termodinámico y que las energías medidas por mol de reacción corresponden a las de un **proceso reversible.**

Ahora, el calor y el trabajo son distintos a los hallados en el ***caso a***. Debemos incluir un trabajo extra, el eléctrico que antes no estaba presente, $-w^*_{rev} = n.F.E = -\Delta G_{pT}$

Por el primer principio,

$$q_{rev} = \Delta U + p.\Delta V + n.F.E = \Delta H + n.F.E$$

Con esta información, el aumento de entropía del sistema (que es el mismo que en el caso a, por ser iguales los estados iniciales y finales en ambos casos), está dado por $\Delta S = \dfrac{\Delta H + nFE}{T}$.

Esta información es la que se necesita para completar el **caso 1**.

Análisis del aumento de entropía del universo en el caso 1*:*

La información obtenida a partir de medidas de la FEM de la pila en condiciones potenciométricas permite evaluar los aumentos de energía libre, entalpía, energía interna y entropía asociadas con el proceso estudiado en el caso 1.

Con la información obtenida en la pila, se puede evaluar el aumento de entropía del universo en el proceso irreversible,

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_e = \frac{\Delta H + nFE}{T} - \frac{\Delta H}{T} = \frac{nFE}{T} = -\frac{\Delta G_{T,p}}{T}$$

Este resultado nos muestra que el ΔS_u siempre está asociado con algún proceso que disipa energía.

8.19 Energía libre de Gibbs molar estándar ($\Delta G_m^{\varnothing}$)

Las entalpías y entropías estándar de reacción pueden combinarse para obtener las energías de Gibbs de reacción,

$$\Delta_r G^{\varnothing} = \Delta_r H^{\varnothing} - T\Delta_r S^{\varnothing}$$

Energía libre de formación estándar: *La energía libre estándar de formación $\Delta_f G^{\varnothing}$, es el cambio de energía libre en el proceso de formación de un compuesto a partir de sus elementos en sus correspondientes estados estándares.*

Por analogía con la entalpía estándar de reacción calculada a partir de las entalpías estándares de formación de los compuestos que participan en una reacción,

$$\Delta_r G^{\varnothing} = \Sigma_k\, \upsilon_k \Delta_f G_k^{\varnothing} \qquad \textbf{8.58}$$

En esta ecuación ν_k es el coeficiente estequiométrico de la especie en la reacción tal cual como ésta fue escrita.

Por ejemplo, consideremos la reacción general, de la que conocemos las energías libres de formación de las distintas especies

$$\begin{array}{cccc} \alpha A & + \beta B & \rightarrow & \gamma C \\ \Delta_f G_A^{\varnothing} & \Delta_f G_B^{\varnothing} & & \Delta_f G_C^{\varnothing} \end{array}$$

Luego,

$$\Delta_r G^{\varnothing} = \gamma\Delta_f G_C^{\varnothing} - \alpha\Delta_f G_A^{\varnothing} - \beta\Delta_f G_B^{\varnothing} \qquad \textbf{8.59}$$

En el caso que alguna de las especies sea un elemento en su estado estándar, la energía libre de formación se toma igual a cero.

8.19.1 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1:

Evaluar la energía libre de reacción correspondiente al proceso a 298 K

	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$	→	$PCl_5(g)$
$\Delta_f G^{\varnothing}$/kJ.mol^{-1}	-267,8		----		-305,0

$$\Delta_r G^{\varnothing} \text{ /kJ.mol}^{-1} = -305{,}0 -(-267{,}8)= -37{,}2$$

Ejemplo 2:

Para la reacción de formación de $H_2O(l)$ a 298 K a $p^{\varnothing}$ = 1 atm se conoce

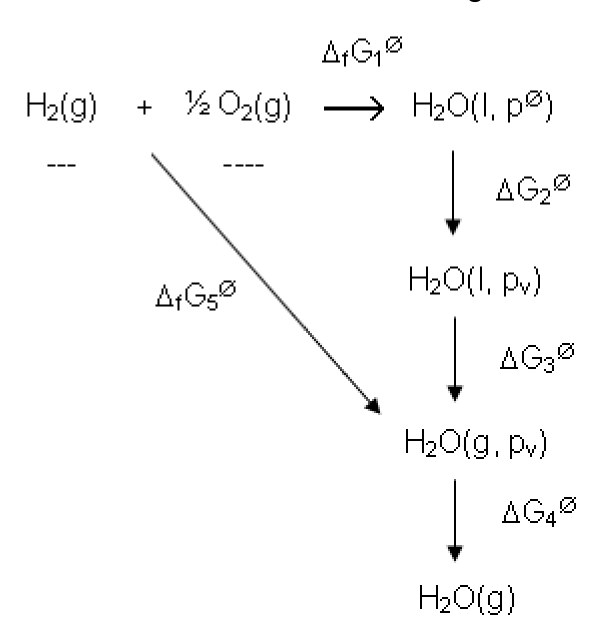
	$H_2(g)$	+ ½ $O_2(g)$	→	$H_2O(l)$
$\Delta_f G^{\varnothing}$/kJ.mol^{-1}	---	----		-237,13

A esta temperatura, la presión de vapor del agua líquida vale 0,031 atm. Considerando comportamiento ideal del vapor, estime la energía libre de formación del agua en fase gaseosa a 1 atm y 298 K. La densidad del agua líquida a esta temperatura puede tomarse como 1 g.cm^{-3}.

El proceso que se desea analizar es el siguiente

	$H_2(g)$	+ ½ $O_2(g)$	→	$H_2O(g)$
$\Delta_f G^{\varnothing}$/kJ.mol^{-1}	---	----		¿?

Es posible conectar estas transformaciones de la siguiente manera a 298 K,



La energía libre que se desea calcular se indica como $\Delta_f G_5^{\varnothing}$ en el esquema previo. Como la energía libre es una función de estado, entonces se debe cumplir

$$\Delta_f G_5 = \Delta_f G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

El cambio de energía libre $\Delta_f G_1^{\varnothing}$ es el dato del enunciado. La estimación debe hacerse para evaluar los aumentos de energía libre restantes.

Para evaluar $\Delta G_2^{\varnothing}$ debe considerarse el proceso de disminución de la presión desde el valor de 1 atm hasta el correspondiente a la presión de vapor. Como hemos visto,

$$dG_T = (\frac{\partial G}{\partial p})_T \, dp = V.dp$$

Para la fase líquida, el cambio de energía libre, considerando que el volumen de esta fase no se modifica en este proceso,

$$\Delta G_2 = V_m.\left(p_V - p^{\Theta}\right) = -1{,}753x10^{-3} \; kJ.mol^{-1}$$

Para el proceso que corresponde al cambio de fase reversible, $\Delta G_3^{\varnothing}$ = 0. Finalmente, para el último proceso,

$$\Delta G_4 = RT \ln \frac{p^{\Theta}}{p_V} = 8{,}683 \; kJ.mol^{-1}$$

Luego,

$$\Delta_f G_5 \approx \Delta_f G_1 + V_m (p_V - p^{\Theta}) + RT.\ln \frac{p^{\Theta}}{p_V}$$

Reemplazando por los valores

$$\Delta_f G_5 / kJ.mol^{-1} \approx -237{,}13 - 0{,}00175 + 8{,}683 = -228{,}45$$

El valor experimental vale -228,57 $kJ.mol^{-1}$.

Ejemplo 3:

Evaluar la energía libre de reacción correspondiente al proceso a 298 K

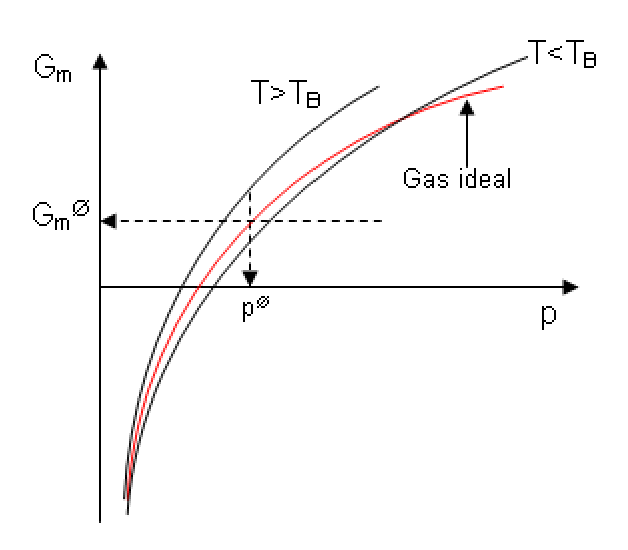
	$N_2O_4(g)$	→	2 $NO_2(g)$
$\Delta_f G^{\varnothing}/kJ.mol^{-1}$	97,89		51,31

$\Delta_r G^{\varnothing}$ /$kJ.mol^{-1}$ = 2x51,31 - 97,89 = 4,73

CAPÍTULO 9

ENERGÍA LIBRE EN SISTEMAS REALES

FUGACIDAD



$$\overline{G}_r(p) = \overline{G}_i(p) + R.T.\ln\frac{f}{p} = \overline{G}_i(p) + R.T.\ln\gamma$$

$$\overline{G}_r(p) = \overline{G}_i^{\Theta} + R.T.\ln\frac{f}{p^{\Theta}}$$

Capítulo 9

Energía libre en sistemas reales. Fugacidad

9.1 Introducción

Hemos visto que $dG = V.dp - S.dT$. A temperatura constante, $dG = V.dp$

Como se planteo en el capítulo 8, para un gas ideal (n=1 por simplicidad, i=ideal)

$$dG_i = V_i.dp = \frac{RT}{p}dp = RTd\ln p \quad \Rightarrow \quad \Delta G_i = RT\int d\ln p \quad \Rightarrow G_i = G^{\ominus} + RT.\ln\frac{p}{p^{\ominus}} \qquad \textbf{9.1}$$

$G^{\varnothing}$ es la energía libre a la presión estándar $p^{\varnothing}$. Consideremos el proceso que nos lleve del estado 1 al estado 2 a la temperatura T. Las condiciones se indican a continuación:

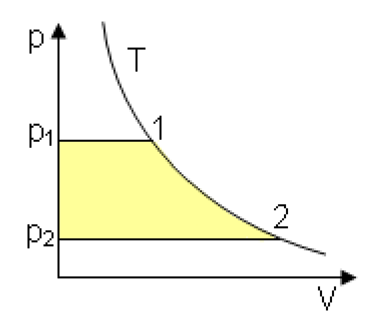


Fig. 9.1: *Interpretación de la Ec. 9.1 entre dos límites de presión.*

Estado 1: n=1, p_1, $V_{1,i}$, T, $G_{1,i}$= $G^{\varnothing}$+RT.lnp_1

Estado 2: n=1, p_2, $V_{2.i}$, T, $G_{2,i}$= $G^{\varnothing}$+RT.lnp_2,

Luego, como vimos, $G_{2,i} - G_{1,i} + RT.\ln\frac{p_2}{p_1}$. El área ▭ bajo la curva en la Fig. 9.1 representa el valor de la integral.

Sin embargo, un gas real a la misma temperatura, no cumple con estas ecuaciones

$$dG_r = V_r.dp \neq \frac{RT}{p}dp \qquad \text{(r= real)} \qquad \textbf{9. 2}$$

Para el caso de considerar un mol de un gas real por encima de su temperatura de Boyle (por conveniencia para construir el gráfico que se esquematiza en la Fig. 9.2), debería observarse que

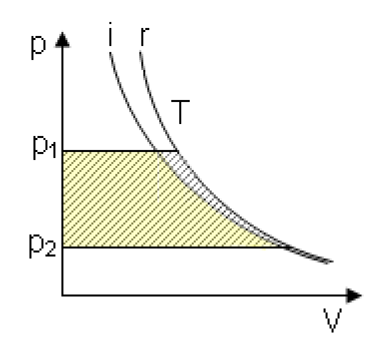


Fig. 9.2: *Comparación entre las integrales vistas como áreas proyectadas sobre el eje de las presiones para evaluar las energías libres del gas real y del gas ideal entre los mismos límites de presiones.*

Estado 1: n=1, p_1, $V_{1,r}$, T, $G_{1,r}$

Estado 2: n=1, p_2, $V_{2,r}$, T, $G_{2,r}$,

Luego, los cambios de energía libre que experimentan el gas real y el gas ideal entre los mismos límites de presión,

$$G_{2,r} - G_{1,r} + \int_1^2 V_r .dp = \text{área}$$

$$G_{2,i} - G_{1,i} = \int^2 V_i dp = RT.\ln \frac{p_2}{p_1} = \text{área}$$

Puede observarse que los cambios de energía libre difieren entre el gas real y el gas ideal. La expresión $dG_i = V_i.dp = RT.d\ln p$ es muy sencilla cuando se consideran gases ideales.

Dado que se busca expresar la energía libre de un sistema real y compararla con la de un gas ideal en las mismas condiciones, G. Lewis (Proc. Am. Acad, **37**, (1901), 49), propuso la introducción de un parámetro que llamó ***fugacidad*** (f), de manera que

$$d\overline{G}_r = \overline{V}_r .dp = RTd\ln f \neq RTd\ln p \qquad \textbf{9.3}$$

La fugacidad se introduce en el cálculo de la energía libre buscando mantener una expresión matemática sencilla para expresar G_r. En este caso, se define por analogía con la expresión para el aumento de energía libre de un gas ideal. Así se debe conocer la fugacidad de la sustancia en cada estado para luego

evaluar el cambio de energía libre que experimenta el sistema.

Gas ideal	Sistema real
$dG_i = V_i.dp = RTd \ln p$	$dG_r = V_r.dp = RTd \ln f$
Estado inicial a la temperatura T: p_1	Estado inicial a la temperatura T: p_1 y f_1
Estado final a la temperatura T : p_2	Estado final a la temperatura T: p_1 y f_1
Aumento de energía libre en la expansión del sistema $\Delta G_i = \int_{p_1}^{p_2} V_i.dp = RT \int_{p_1}^{p_2} .d \ln p = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$	Aumento de energía libre en la expansión del sistema $\Delta G_r = \int_{p_1}^{p_2} V_r.dp = RT \int_{f_1}^{f_2} .d \ln f = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \neq RT \ln \frac{p_2}{p_1}$

La fugacidad tiene unidades de presión, pero en este parámetro están incluidos todos los factores que determinan el comportamiento no ideal de la sustancia real y que se reflejan en las energías libres molares (o de n moles).

La presión es una magnitud que se mide experimentalmente con un manómetro independientemente de la sustancia gaseosa con la que se trabaje, mientras que la fugacidad debe calcularse para cada gas según ciertas reglas.

Como se desea que la fugacidad mida la diferencia entre la energía libre molar (o de igual cantidad de moles) del gas ideal y real, se puede escribir:

$$dG_{r,m} - dG_{i,m} = d(G_{r,m} - G_{i,m}) = (V_r - V_i).dp = RT.d \ln f - RT.d \ln p = RTd \ln \frac{f}{p} \qquad \textbf{9.4}$$

Es importante tener presente que la fugacidad se calculará a la presión p que ejerza el gas real.

Se define como *coeficiente de fugacidad* γ a la relación

$$\gamma = \frac{f}{p} \qquad \textbf{9.5}$$

A bajas presiones, al igual que con otras funciones termodinámicas, es de esperar que

$$\lim_{p \to 0} (G_{r,m} - G_{i,m}) = 0 \qquad \textbf{9.6}$$

Esta condición implica:

$$\lim_{p \to 0} \gamma = \lim_{p \to 0} (\frac{f}{p}) = 1 \qquad \textbf{9.7}$$

En este límite ya sabemos que las propiedades volumétricas del gas son comparables a las del gas ideal. Esta condición define el ***"estado de referencia"*** del gas real.

Como este tipo de análisis será frecuente en los capítulos que siguen, entenderemos como estado de referencia (que no es el estándar) a aquél donde el sistema puede ser descripto sobre la base de una ley (como la del gas ideal en este caso).

Con esta consideración, ahora se puede integrar entre p=0 y una presión p cualquiera a temperatura constante.

$$\int_0^p d(G_r - G_i) = (G_r - G_i)_p = \int_0^p (V_r - V_i)dp = \int_0^p R.T.d(\ln\frac{f}{p}) = R.T.\ln\frac{f}{p} \qquad \textbf{9.10}$$

Esta serie de igualdades nos permitirán proponer métodos para el cálculo de la fugacidad a cada presión.

$$G_r(p) = G_i(p) + R.T.\ln\frac{f}{p} = G_i(p) + R.T.\ln\gamma \qquad \textbf{9.11}$$

En la Fig. 9.4 puede observarse que el factor de fugacidad mide la diferencia entre la energía libre del gas real e ideal. El área comprendida entre las isotermas permite evaluar el factor de fugacidad.

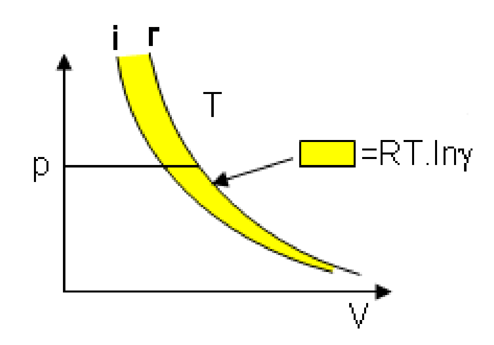


Fig. 9.4: *Interpretación geométrica de la Ec. 9.11. El área comprendida entre las curvas mide entre 0→p la diferencia de energía libre entre el gas real y el gas ideal.*

Luego, $\gamma = \frac{f}{p} = \exp($ ▢ / RT). Dependiendo de la temperatura y la presión,

$$\gamma = \frac{f}{p} = \frac{>}{<} 1$$

Nota histórica

Gilbert Lewis (EE.UU, 1875-1946) fue uno de los químicos más relevantes de la primera mitad del siglo XX. Realizó contribuciones significativas en termodinámica, introduciendo las ideas de fugacidad, actividad, factor de actividad, fuerza iónica en el estudio de soluciones de electrolitos, estructura electrónica (la regla del octeto y las estructuras electrónicas que llevan su nombre) introduciendo el concepto de covalencia. También realizó estudios en el campo de la fotoquímica.

9.2 Cálculo de la fugacidad y del factor de fugacidad

La fugacidad se puede evaluar por métodos gráficos o analíticos como describiremos a continuación. Pero previamente, expresaremos la diferencia entre las energías libres molares del gas real y del gas ideal en términos del factor de compresibilidad Z.

De la Ec. 9.10,

$$R.T.\ln\frac{f}{p} = \int_0^p (V_r - V_i)dp \qquad \textbf{9.12}$$

Introduciendo el factor de compresibilidad $Z = \frac{p.V_{m,r}}{RT} = \frac{V_{m,r}}{V_{m,i}}$

$$\int_0^p (V_r - V_i)dp = \int_0^p V_i.(\frac{V_r}{V_i} - 1)dp = RT\int_0^p \frac{(Z-1)}{p}dp = R.T.\ln\frac{f}{p} \qquad \textbf{9.13}$$

En consecuencia,

$$\ln\frac{f}{p} = \int_0^p \frac{(Z-1)}{p}dp \Rightarrow \frac{f}{p} = e^{\left[\int_0^p \frac{(Z-1)}{p}dp\right]} \qquad \textbf{9.14}$$

Como $Z = 1 + B_p.p + C_p.p^2 + ..$, se obtiene $\frac{V_r - V_i}{RT} = \frac{(Z-1)}{p} = B_p + C_p.p + ...$

Los métodos gráficos son adecuados si no se conoce el desarrollo del virial (además de ser instructivos),

a.- Métodos gráficos

Si se han medido los volúmenes de un mol de gas a distintas presiones pero a la misma temperatura, entonces la integral puede resolverse de manera

sencilla representado $\frac{V_r - V_i}{RT}$ versus p. Un comportamiento esperable por debajo de la temperatura de Boyle es el esquematizado en la Fig. 9.5,

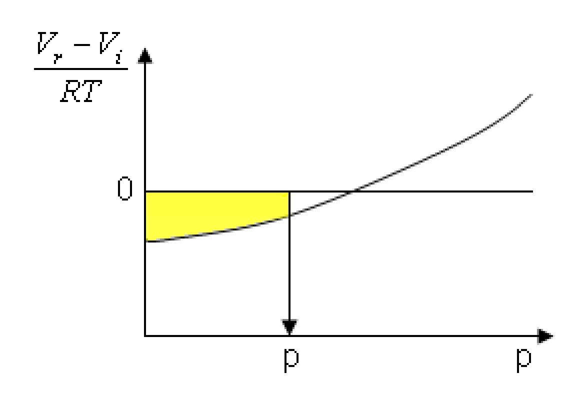


Fig. 9.5: *Evaluación de la fugacidad por un método gráfico. El área en amarillo permite calcular f/p*

El área comprendida entre la isotérmica y la línea de referencia (0) representa

$$\ln \frac{f}{p} = \text{área} \quad \square \quad \frac{>}{<} = 1$$

A temperaturas superiores a la de Boyle, el factor de fugacidad siempre es mayor que 1.

El otro método gráfico (Fig. 9.6) es útil si se dispone de medidas de Z a distintas presiones

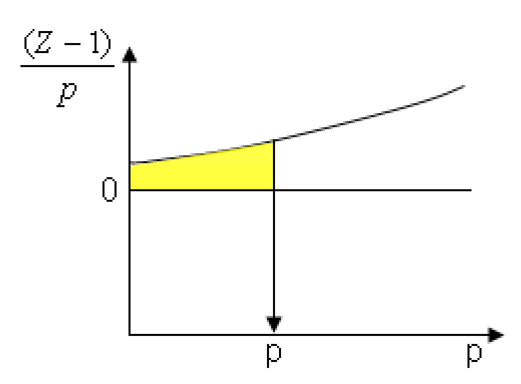


Fig. 9.6: *Evaluación de la fugacidad gráficamente a partir del conocimiento de Z.*

El área comprendida entre la isotérmica y la línea de referencia (0) representa

$$\ln \frac{f}{p} = \text{área} \quad \square \quad \frac{>}{<} = 1$$

A temperaturas superiores a la de Boyle (como corresponde a este ejemplo

gráfico), el factor de fugacidad siempre es mayor que 1.

b.- métodos analíticos

Estos métodos requieren, por ejemplo, del conocimiento experimental del factor de compresibilidad como desarrollos del virial.

$$\ln\frac{f}{p}=\int_0^p \frac{(Z-1)}{p}dp=\int_0^p (B_p+C_p.p+...)dp=B_p.p+\frac{1}{2}C_p.p^2+...$$

$$\frac{f}{p}=\exp\left[B_p.p+\frac{1}{2}C_p.p^2+...\right] \quad \textbf{9.15}$$

9.3 Estado estándar para un gas real

Hemos visto como se define el estado de referencia. Sin embargo, el estado estándar y el estado de referencia no son iguales.

Para un gas ideal hallamos

$$G_i(p)=G_i^{\Theta}+R.T.\ln\frac{p}{p^{\Theta}}$$

Mientras que para un gas real

$$G_r(p)=G_i(p)+R.T.\ln\frac{f}{p}$$

Si en esta relación se reemplaza $G_i(p)$, se obtiene

$$G_r(p)=G_i^{\Theta}+R.T.\ln\frac{p}{p^{\Theta}}+R.T.\ln\frac{f}{p}=G_i^{\Theta}+R.T.\ln\frac{f}{p^{\Theta}} \quad \textbf{9.16}$$

Puede observarse que se cumple la condición exigida para el estado de referencia, pero el estado estándar de un mol de gas real es aquel estado hipotético como gas ideal a la presión en el estado estándar.

Para un gas real no existen, en general, condiciones donde simultáneamente la presión o la fugacidad coincidan **simultáneamente** con las del gas ideal en el estado estándar, y si lo hicieran en alguna situación especial, las propiedades termodinámicas no coinciden con las esperables para un gas ideal.

En los siguientes diagramas se presentan los comportamientos esperables para la fugacidad y para el factor de fugacidad como función de la temperatura mayores y menores que la de Boyle.

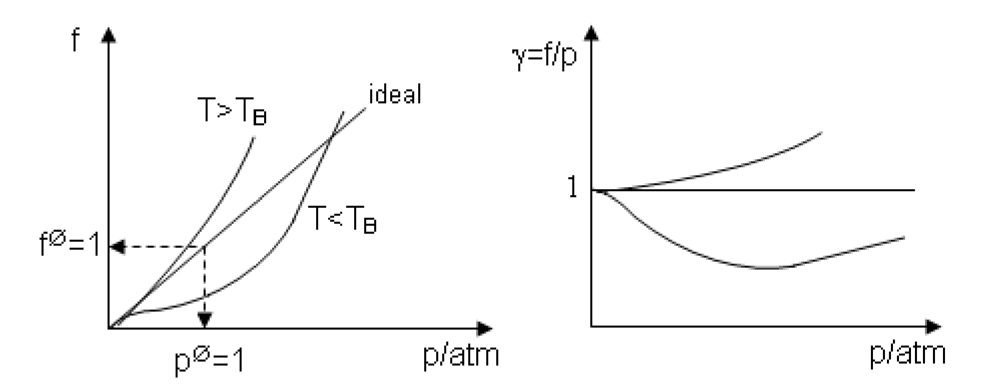


Fig. 9.7: *Dependencia de la fugacidad f versus la presión. La recta de pendiente unitaria corresponde al gas ideal.*

Fig. 9.8: *Dependencia del factor de fugacidad versus la presión. La recta horizontal es el esperable para el gas ideal.*

Obsérvese que si la presión del gas corresponde a la presión en el estado estándar, entonces la fugacidad no corresponde a esas condiciones y viceversa. Como el factor de fugacidad mide la diferencia entre las energías libres molares del gas real respecto del gas ideal, podemos representar el comportamiento de la energía libre molar G_m para cada gas a distintas temperaturas. Lo que observaremos es lo siguiente:

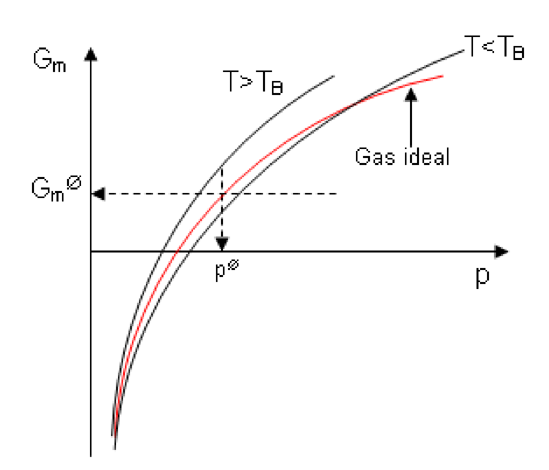


Fig. 9.9: *Dependencia de la energía libre molar con la presión.*

De manera similar a la señalada para la fugacidad, $G_m^{\varnothing}$ en el estado estándar de un gas ideal se observa a la presión $p^{\varnothing}$. Pero si un gas real se encuentra a esa presión G_m será diferente del correspondiente al estado estándar y viceversa.

9.4 Fugacidad de vapores

La presión de vapor p_V es siempre menor o igual a la presión crítica de la sustancia. Por lo tanto, los términos superiores al segundo coeficiente del virial tienen baja influencia sobre el comportamiento del vapor. Entonces se pueden hacer algunas consideraciones en la expresión general para el coeficiente de fugacidad:

$$\frac{f}{p_V} = \exp\left[B_p.p_V + \frac{1}{2}C_p.p_V^2 + ...\right] \approx \exp\left[B_p.p_V\right] = 1 + B_p.p_V \approx Z \qquad \textbf{9.17}$$

Como Z ≈ 1 para muchas situaciones de interés ($T<<T_c$), entonces f ≈p_V. Por este motivo, a menos que se indique lo contrario a bajas presiones emplearemos la presión del gas o del vapor en los cálculos.

9.5 Dependencia de la fugacidad con la presión y la temperatura

Consideremos nuevamente la definición de fugacidad

$$dG_r = R.T.d\ln f \qquad \textbf{9.18}$$

Como G puede expresarse como una función de la temperatura y de la presión,

$$dG_m = R.T.d\ln f = (\frac{\partial G_m}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial G_m}{\partial p})_T dp = -S_m.dT + V_m.dp \qquad \textbf{9.19}$$

Por lo tanto, podemos escribir

$$d\ln f = (\frac{\partial \ln f}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial \ln f}{\partial p})_T dp \qquad \textbf{9.20}$$

La dependencia con la presión es inmediata:

$$(\frac{\partial \ln f}{\partial p})_T = \frac{V_m}{RT} \qquad \textbf{9.21}$$

Este resultado indica que si se aumenta la presión sobre una fase dada, entonces la fugacidad debe aumentar. Este resultado explica, como veremos más adelante, que al aumentar la presión sobre un líquido o un sólido, la presión de equilibrio aumenta a temperatura constante.

Para hallar la dependencia con la temperatura conviene usar una de las relaciones de Gibbs-Helmholtz;

$$[\frac{\partial(\frac{G_m}{T})}{\partial T}]_p = -\frac{H_m}{T^2}$$

Con este fin es conveniente escribir

$$G_{r,m}(p) = G_{i,m}^{\Theta} + R.T.\ln\frac{f}{p^{\Theta}} \Rightarrow\Rightarrow G_{r,m}(p) - G_{i,m}^{\Theta} = R.T.\ln\frac{f}{p^{\Theta}} \Rightarrow \frac{G_{r,m}(p) - G_{i,m}^{\Theta}}{T} = R.\ln\frac{f}{p^{\Theta}}$$

Derivando la última relación a presión constante, obtenemos

$$\left\{\frac{\partial\left[\frac{\left(G_{r,m}(p) - G_{i,m}^{\Theta}\right)}{T}\right]}{\partial T}\right\}_p = R.\left\{\frac{\partial(\ln\frac{f}{p^{\Theta}})}{\partial T}\right\}_p = -\frac{H_{r,m} - H_{i,m}^{\Theta}}{T^2} \qquad \textbf{9.22}$$

Luego,

$$\left\{\frac{\partial(\ln\frac{f}{p^{\Theta}})}{\partial T}\right\}_p = -\frac{H_{r,m} - H_{i,m}^{\Theta}}{RT^2} \qquad \textbf{9.23}$$

9.6 Valores esperables para las funciones termodinámicas en el equilibrio termodinámico

Estamos en condiciones de preguntarnos qué valores son esperables para las funciones termodinámicas en el equilibrio termodinámico.

Para ello consideraremos un sistema sobre el cual existen ciertas condiciones o restricciones impuestas sobre él, tales como temperatura, presión, volumen o combinaciones de éstas, y que no alteraremos en este análisis.

Cualquiera que sea el proceso que puede experimentar un sistema está sujeto a estas restricciones. Si el proceso en cuestión es isotérmico, la condición de restricción implica que la temperatura es constante.

Imaginemos ahora un proceso hipotético que satisface las restricciones impuestas sobre el sistema. Este proceso hipotético (o virtual) puede o no coincidir con un proceso real o potencialmente natural. Para que el proceso imaginado (o virtual) ocurra en la dirección espontánea, se debe satisfacer la desigualdad general

$$dS - \frac{dU + \delta w}{T} > 0$$

Si el proceso virtual cumple con esta condición, entonces el sistema no se

encuentra en equilibrio respecto del ***cambio propuesto*** (compatible con las restricciones impuestas sobre el sistema).
Sin embargo existen dos tipos de procesos que pueden estar asociados con las siguientes relaciones y que indican si un sistema se encuentra en equilibrio frente al cambio propuesto:

$$dS - \frac{dU + \delta w}{T} < 0 \qquad dS_u < 0$$

$$dS - \frac{dU + \delta w}{T} = 0 \qquad dS_u = 0$$

En el primer caso, el proceso virtual no puede ser observado en la naturaleza, pues va acompañado de una disminución de la entropía del universo y en consecuencia el ***cambio propuesto*** es opuesto a un proceso espontáneo. Diremos que el proceso virtual propuesto aleja al sistema del equilibrio.
En el segundo caso, este proceso virtual tampoco tiene lugar y ***frente al cambio propuesto*** el sistema se encuentra en equilibrio.
Para comprender estas consideraciones, pensemos en el proceso que implique transferir calor de un cuerpo a otro a energía interna y volumen constante (estas condiciones corresponden a un proceso que tenga lugar en un sistema aislado). Esta transferencia de energía no viola el primer principio de la termodinámica, pues no se crea ni destruye energía durante el proceso.
Consideremos dos cuerpos A y B inicialmente a las temperaturas T_A y T_B colocados en un sistema aislado, de manera que los únicos procesos tienen lugar en su seno sin transferencia de energía y masa al entorno (Fig. 9.10).

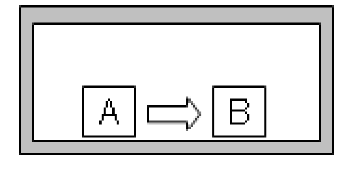


Fig. 9.10: *Transferencia espontánea de energía desde un cuerpo de mayor energía térmica a otro de menor energía térmica en un sistema aislado.*

Si la $T_A > T_B$ entonces el proceso es espontáneo y se cumple la condición de aumento de entropía del universo. Si la temperatura $T_A < T_B$, el proceso no viola ese principio, pero bajo estas circunstancias, el proceso imaginado va acompañado de una disminución de la entropía en el universo, a menos que la

temperatura $T_A=T_B$ en cuyo caso el sistema no se aleja de su condición de equilibrio. Un sistema puede manifestarse en equilibrio frente a un número importante de cambios propuestos, pero no frente a otros. Cuando esto ocurre el sistema no se halla en equilibrio estricto.

Por este motivo, es importante notar que, aunque la condición $dS - \frac{dU + \delta w}{T} = 0$ *es necesaria*, *no resulta ser suficiente.*

En efecto, se pueden estudiar distintos procesos que cumplen con esta condición.

Por ejemplo, supongamos un recipiente a -5°C (268 K) contiene agua líquida en equilibrio con su vapor. Para algunos cambios virtuales que se pueden proponer sobre este sistema (transferir una cierta masa de agua a la fase gaseosa a la presión de vapor o viceversa, o a cambios en la temperatura o presión) el proceso cumple con la condición $dS_u = 0$. Pero si se imagina un proceso que consista en convertir una cierta masa de agua líquida a esa temperatura en hielo, se cumple la desigualdad $dS - \frac{dU + \delta w}{T} > 0$ y el sistema no está en equilibrio frente al cambio propuesto.

Por el contrario, si se imagina un proceso que consista en transformar hielo a 268 K en agua líquida a la misma temperatura se observa que $dS - \frac{dU + \delta w}{T} < 0$.

Un resultado similar se obtiene si se imagina el proceso virtual de transformar grafito en diamante a 1 atm y 25°C, ya que el diamante es una fase metaestable en estas condiciones.

En consecuencia, los procesos imaginados (virtuales), o bien coinciden con la dirección de un cambio que cumple con la desigualdad $dS - \frac{dU + \delta w}{T} > 0$, o bien cumplen con la condición $dS - \frac{dU + \delta w}{T} \leq 0$. En este último caso, o se aleja al sistema del equilibrio o frente a los cambios propuestos el sistema está en

equilibrio. Sin embargo, la condición $dS - \frac{dU + \delta w}{T} = 0$ la adoptaremos como necesaria y aún suficiente para conocer los valores de las funciones termodinámicas en sistemas en equilibrio. En la siguiente Tabla 9.1 se indican estos valores sobre la base de esta relación.

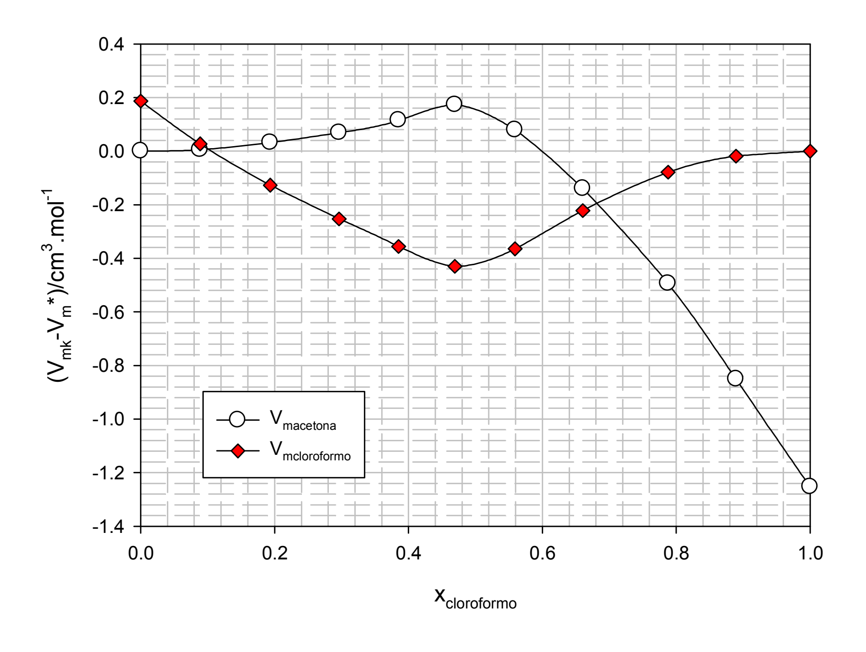
Tabla 9.1: *Valores esperables de las funciones termodinámicas en equilibrio.*

Restricción	Criterio de equilibrio	Restricción	Criterio de equilibrio
Sistema aislado (U y V)	dS=0*	Entropía constante y W*=0	dU_S=-pdV
Energía interna constante (U)	dS_U=δq/T	S y V constantes	$dU_{T,S}$=0
Volumen constante y W*=0	dS_V=dU/T	Presión constante	dS_V=dH/T
Temperatura constante	dA_T=-pdV-δw*	S y p constantes	$dH_{p,S}$=0
T, V constantes	dA_T=-δw*	T, p constantes	$dG_{p,T}$=-δw*
T, V constantes y δw*	dA_T= 0	T, p constantes y δw*	dG_{pT}= 0

CAPÍTULO 10

PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

POTENCIAL QUÍMICO



Capítulo 10

Propiedades molares parciales. Potencial químico.

10.1 La composición como variable.

Hasta ahora, la composición no fue considerada en forma explícita como una variable. Sin embargo, en sistemas de varios constituyentes ésta será una variable que será necesaria especificar pues es un factor que influye en los valores de funciones termodinámicas.

Varias de las funciones de estado que describen a los sistemas termodinámicos:

1. Son propiedades extensivas (dependen del tamaño del sistema). Esto significa que dependen de las cantidades de masa (o moles, n_1, n_2, …) que tengan de cada uno de los constituyentes del sistema),
2. Dependen de su composición. Esto significa que estas propiedades dependerán de la relación $n_1:n_2:n_3$…. En consecuencia, variando n_1 a n_1**'**, pero manteniendo las demás constantes, se modifica la relación a n_1**'**$:n_2:n_3$…. variando la composición (se supone que no hay reacción química).
3. Los cambios de composición pueden hacerse sin modificar variables intensivas como la temperatura y/o la presión.
4. La relación $n_1:n_2:n_3$…., define la composición, y debe observarse que si se duplicasen los moles de cada uno de los constituyentes, se verifica la igualdad

$$2n_1:2n_2:2n_3\ldots.= n_1:n_2:n_3\ldots.$$

Esta igualdad significa que se puede modificar el tamaño del sistema pero sin modificar su composición. Por ejemplo, cuando se prepara 1 litro de una solución 1 molal de NaCl en agua, o dos litros de la misma concentración. En el primer caso, en 1 kg de agua están presentes 1 mol de NaCl y 55,509 moles de agua, la relación 1:55,09 es la misma que en el caso de la segunda solución, donde se tiene el doble de moles de cada especie.

5. Los valores de las funciones de estado asociadas a cada especie variarán (en este caso se duplicarán), *pero no lo hará la composición del sistema analizado*.

Consideremos una función F de un sistema constituido por una serie de sustancias (componentes) que supondremos por ahora no entran en reacción entre sí, y que además de la presión y la temperatura (o volumen y temperatura), depende del número de moles de cada una de ellas.

Esto implica que la función F es extensiva. Entre las que podemos considerar y de interés para nuestros análisis se encuentran el volumen, la entropía, energía interna, entalpía, energía libre de Gibbs, energía libre de Helmholtz, capacidades caloríficas, etc.

Decir que F es una propiedad extensiva indica que si preparase el sistema con n_1, n_2, n_3….moles de distintas sustancias, digamos a X e Y constantes, F será expresable como (llamamos I al estado)

$$F_I=F(X, Y, n_1, n_2, n_3,...) \qquad \textbf{10.1}$$

Si ahora se prepara a p y T constantes un sistema conformado por $2n_1$, $2n_2$, $2n_3$…. moles de cada sustancia, F debe cambiar en consecuencia al valor (llamamos II al estado en cuestión)

$$F_{II}(X, Y, 2n_1, 2n_2, 2n_3,...) \qquad \textbf{10.2}$$

X e Y pueden ser pares de variables como p y T, o como V y T o cualquier par de otras variables que se puedan requerir para definir el estado del sistema.

En los estados F_I y F_{II}:

✓ *La composición es la misma (ver punto 2 previo).*

✓ *El tamaño varió en consecuencia, pero debe verificarse por las indicaciones previas, que*

$$F_{II} = 2.F_I \qquad \textbf{10.3}$$

10.2 Definición de propiedad molar parcial

La propiedad F puede modificarse por variaciones en la temperatura, la presión y las cantidades de moles de cada uno de los componentes del sistema. *Observe que el cambio en la cantidad de moles de los componentes no implica necesariamente cambio en la composición del sistema*.

Por simplicidad, consideremos X=p e Y=T. Así planteado el problema general, expresaremos F como F(p,T, n_1, n_2, n_3,….). Cualquier cambio en las variables que la definen, debe expresarse como

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,..} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,..} dp + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{T,p,n\neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{T,p,n\neq n_2} dn_2 + ... \quad \textbf{10.4}$$

En esta ecuación, $n \neq n_k$ indica que los moles de todas las especies se mantienen constantes mientras se varía la de la k-ésima sustancia (componente). Por ejemplo, al preparar una solución acuosa de sacarosa en 1 kg de agua, hemos fijado el número de moles de agua (55,55 moles), mantenemos la presión y la temperatura constantes, pero ahora podemos estudiar cómo afecta la propiedad F agregados de números de moles distintos de sacarosa.

A temperatura y presión constante, dF se expresa como

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{T,p,n\neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{T,p,n\neq n_2} dn_2 + ... = \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{T,p,n\neq n_k} dn_k \quad \textbf{10.5}$$

Definiremos como propiedad molar parcial la magnitud que describe como cambia el valor de la propiedad F cuando manteniendo todas las otras constantes, modificamos el número de moles de la especie en cuestión y a este cambio lo expresamos por unidad del cambio introducido. Indicaremos a las propiedades molares parciales de la siguiente manera:

$$\overline{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{T,p,n\neq n_k} \quad \textbf{10.6}$$

La ***propiedad molar parcial representa*** la contribución que hace por mol el componente k-ésimo en cuestión, cuando a un sistema constituido por un número apreciable de moles de todos los componentes, se agrega un mol del k-ésimo componente sin que se modifique la composición del sistema**.** Así, tendremos que a cada componente se le puede asignar la correspondiente propiedad molar parcial.

Estas propiedades se caracterizan por los siguientes hechos:

- ✓ *Son magnitudes intensivas (están definidas por mol)*
- ✓ *Si la composición es la misma, es decir vamos de F_I a F_{II}, sin cambiar la composición, estas propiedades son las mismas en ambos casos*
- ✓ *Sólo cambian si se modifica la composición del sistema*.

En resumen, la propiedad molar parcial da cuenta de la contribución que cada sustancia realiza por mol a la propiedad en cuestión. Por su naturaleza es una magnitud intensiva. Esto significa que no depende de la cantidad de moles de cada uno de ellos, siempre que *la relación* entre ellos, $n_1:n_2:..:n_k$ *sea constante* (lo que es equivalente a decir que, *aquellos sistemas que tienen presentes las mismas especies pero que varía tamaños manteniendo la misma concentración en cada una de las especies tienen, las mismas propiedades molares parciales*).

Si se integra la ecuación $dF = \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T,p,n \neq n_k} dn_k$ pero manteniendo constante la relación $n_1:n_2:..:n_k$, desde 0 hasta el número de moles que cada especie tiene en el sistema, a presión y temperatura constante, se obtiene:

$$F = \overline{F}_1 n_1 + \overline{F}_2 n_2 + ... = \sum_k \overline{F}_k n_k \qquad \textbf{10.7}$$

Si ahora se diferencia nuevamente esta función a presión y temperatura constante se obtiene

$$dF = \left(\overline{F}_1 dn_1 + \overline{F}_2 dn_2 + ... \right) + \left(n_1 d\overline{F}_1 + n_2 d\overline{F}_2 + ... \right) \qquad \textbf{10.8}$$

En esta expresión aparece un término que no está presente en la ecuación original para dF, a saber

$$n_1 d\overline{F}_1 + n_2 d\overline{F}_2 + ... = \sum n_k d\overline{F}_k \qquad \textbf{10.9}$$

A p y T constantes (lo mismo hubiese obtenido a T y V constantes), esta suma *debe* valer cero. Esto es,

$$\sum n_k d\overline{F}_k = 0 \qquad \textbf{10.10}$$

A esta relación, que es muy importante para sistemas en equilibrio, se la denomina de Gibbs-Duhem y establece que en un sistema en equilibrio con N especies, no pueden variarse en forma arbitraria las propiedades molares de todos los componentes, y que en consecuencia al menos queda condicionado por la elección de (N-1) cambios en las demás propiedades molares parciales.

Si se trabaja ahora con la Ec. 10.4, como relación general, y se recuerda que

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,..} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,..} dp + \overline{F}_1 dn_1 + \overline{F}_2 dn_2 + ...$$

Comparando la ecuación con la relación general deducida previamente, se obtiene

$$\sum n_k d\overline{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,..} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,..} dp = 0 \qquad \textbf{10.11}$$

Si las condiciones de trabajo hubiesen sido a T y V constantes,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_1,n_2,..} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_1,n_2,..} dV + \overline{F}_1 dn_1 + \overline{F}_2 dn_2 + ... \qquad \textbf{10.12}$$

Pero ahora, $\overline{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{T,V,n\neq n_k}$

La relación de Gibbs-Duhem en este caso se debe expresar

$$\sum n_k d\overline{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_1,n_2,..} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_1,n_2,..} dV = 0 \qquad \textbf{10.13}$$

Relaciones similares pero en otras variables como ser S y V constantes, conducen a la expresión de Gibbs-Duhem, pero con la propiedad molar parcial definida como

$$\overline{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{S,V,n\neq n_k} \qquad \textbf{10.14}$$

Como se aprecia, para cualquier función termodinámica que se exprese en términos de variables extensivas X,Y, n_1,n_2, etc., la propiedad molar parcial será $\overline{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{X,Y,n\neq n_k}$ debiéndose definir qué significan en cada caso las variables X e Y.

10.2.1. Volumen molar parcial

Si la función extensiva F es el volumen de un sistema formado por dos componentes (sin reacción química), el volumen se expresará como

$$V = \overline{V}_1 n_1 + \overline{V}_2 . n_2 = \sum_k \overline{V}_k . n_k \qquad \textbf{10.15}$$

Los volúmenes molares parciales de estos componentes se definirán como

$$\overline{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} \qquad \overline{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} \qquad \textbf{10.16}$$

La relación de Gibbs-Duhem para esta propiedad es

$$\sum n_k d\overline{V}_k = 0 \qquad \textbf{10.17}$$

En el caso de un sistema de dos componentes, si se modifica en $d\overline{V}_2$ el volumen molar parcial del componente 1 se adecua a este cambio a presión y temperatura constante de la siguiente manera:

$$d\overline{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1}.d\overline{V}_2 \qquad \textbf{10.18}$$

En términos generales, las propiedades molares parciales de las sustancias puras coinciden con su propiedad molar. Así por ejemplo, el volumen molar parcial de agua pura (admitiendo que a temperatura ambiente y 1 atm de presión, δ=1g.cm^{-3} y M=18,015 g.mol^{-1}) será 18,015 cm^3.mol^{-1}. Si se trabaja con 1 kg de agua, el número de moles en ese masa de sustancia será 1000/18,015=55,509. Al agregar cantidades crecientes de un segundo componente a esa masa, se observa que el volumen se incrementa. Un comportamiento general (no universal) para un sistema de dos componentes, es el que se muestra a continuación (Fig. 10.1).

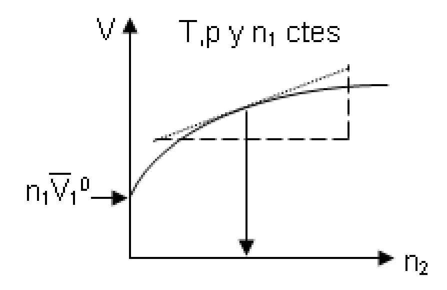


Fig. 10.1: *Comportamiento esquemático del volumen total del sistema con el agregado de moles del componente 2. La pendiente de la recta tangente a la curva punto a punto es el valor de la propiedad molar parcial del componente 2.*

Conociendo el comportamiento del volumen frente al agregado de moles del segundo componente, la pendiente punto a punto de la recta tangente a la curva que describe el cambio del volumen total con el agregado de moles es el volumen molar parcial del componente 2. El volumen molar del componente 1 se calcular directamente conociendo el volumen total para la composición

n1:n2 indicada, es decir

$$\overline{V}_1 = \frac{V - \overline{V}_2 . n_2}{n_1} \qquad \textbf{10.19}$$

Debe observarse que:

- ✓ los valores de las pendientes no son iguales para distintas cantidades de n_2. Como la concentración, expresada en fracción molar $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ no es la misma para cada volumen representado en esa figura, en consecuencia, los volúmenes molares parciales pueden cambiar apreciablemente con la composición x2 del sistema, pero estos volúmenes molares parciales son siempre los mismos para una relación $n_1:n_2$ constante.
- ✓ Los volúmenes molares parciales deben ser función de la temperatura y de la presión.
- ✓ La *relación de Gibbs-Duhem* nos indica que si el volumen del componente 1 ($n_1 . d\overline{V}_1$) se incrementa, entonces debe disminuir el volumen del componente 2 en la cantidad ($- n_2 . d\overline{V}_2$).

El comportamiento del volumen en una mezcla de dos componentes, puede expresarse como una función del número de moles del componente 2. Así, es posible encontrar experimentalmente que para cada sistema, son aceptables describir a esta propiedad con funciones del tipo

$$V = V_0 + a.n_2 + b.n_2^2 + c.n_2^3 + ... \Rightarrow\Rightarrow \overline{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = a + 2.b.n_2 + .. \qquad \textbf{10.20}$$

Del conocimiento del volumen molar parcial $\overline{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$ se obtiene el correspondiente al componente 1 (Ec. 10.21)

$$V = n_1 . \overline{V}_1 + n_2 . \overline{V}_2 \Rightarrow\Rightarrow \overline{V}_1 = \frac{V - n_2 \overline{V}_2}{n_1} = \frac{V - a.n_2 - 2.b.n_2 - ..}{n_1} = \frac{V_0 - b.n_2 - ..}{n_1} \qquad \textbf{10.21}$$

Las expresiones previas pueden escribirse en términos de la molalidad.

Por ejemplo, para soluciones acuosas, la molalidad es una unidad adecuada para expresar propiedades termodinámicas (no depende de la temperatura en sistemas en los que no exista alguna reacción química entre las especies presentes). Así, sea w_1 la masa del componente 1 en la que se incorpora la

sustancia 2, entonces el número de moles $n_1 = \frac{w_1}{M_1}$ y por lo tanto,

$\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{w_1}.M_1 = \frac{m}{1000}.M_1$ y en el caso de agua como especie 1 (M_1=18,015), $\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{w_1}.M_1 = \frac{m}{55,509}$. En consecuencia,

$$V = V_0 + a'.m + b'.m^2 + c'.m^3 + \ldots \Rightarrow\Rightarrow \overline{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{T,p,n_1} = a' + 2.b'.m + \ldots \qquad \textbf{10.22}$$

Para el volumen molar parcial del componente 1 se obtiene en escala de molalidades (por ejemplo en soluciones acuosas)

$$V = 55,509.\overline{V}_1 + m.\overline{V}_2 \Rightarrow\Rightarrow \overline{V}_1 = \frac{V - m.\overline{V}_2}{55,509} \qquad \textbf{10.23}$$

10.2.2 Ejemplos de aplicación

Caso 1:

El volumen de una solución de NaCl a 25°C en términos de la molalidad de la sal se expresa como V/cm^3 = 1002,9 + 16,40×m + 2,5 m^2 - 1,2×m^3 a 25°C. Si el volumen molar del agua pura es 18,067 cm^3/mol, obtener las expresiones correspondientes para el volumen molar parcial del NaCl y del agua. Considere M=18 para el H_2O.

La expresión del volumen molar parcial del NaCl (en cm^3.mol^{-1}) será:

$$\overline{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{T,p,n_1} = 16,40 + 5\,\mathrm{m} - 3.6 \times \mathrm{m}^2$$

y para el agua,

$$V = 55,509.\overline{V}_1 + m.\overline{V}_2 \Rightarrow\Rightarrow \overline{V}_1 = \frac{V - m.\overline{V}_2}{55,509}.$$

Luego,

$$\overline{V}_1 / cm^3.mol^{-1} = \frac{V - m \times (16,40 + 5\,\mathrm{m} - 3.6\,\mathrm{m}^2)}{55,509} = 18,067 - 0,045 \times \mathrm{m}^2 + 0,0432 \times \mathrm{m}^3$$

Caso 2:

Los siguientes resultados corresponden a los volúmenes de soluciones de NaCl en agua a 25°C a distintas molalidades.

$m/mol\ kg^{-1}$	0	0,255	0,511	1,03	2,56	5,14
V/cm^3	1002,96	1007,45	1012,22	1022,11	1053,81	1112,36

A partir de esta información experimental se pueden evaluar los volúmenes parciales del solvente y del soluto.

El ajuste por una función cúbica en la escala de molalidades conduce a la siguiente expresión para el volumen de esta solución:

$$V/cm^3 = 1002,94 + 17,58\times m + 1,065\times m^2 - 0,067\times m^3 \quad (r^2=0.9999)$$

Luego, los volúmenes molares parciales

$$\overline{V}_2\ /\ cm^3.mol^{-1} = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{T,p,n_1} = 17,58 + 2,130\times \mathrm{m}\ - 0,201\times \mathrm{m}^2$$

$$\overline{V}_1\ /\ cm^3.mol^{-1} = 18,068 - 0,0192\times \mathrm{m}^2 + 0,0024 \div \mathrm{m}^3$$

Caso 3:

Cuando 1 mol de $MgSO_4$ se disuelve en un gran volumen de agua, el volumen total disminuye en 1,4 $cm^3.mol^{-1}$.

En este caso, aplicando la definición de volumen molar parcial concluimos que $\overline{V}_2 = -1,4\,cm^3.mol^{-1}$. El valor negativo indica que la presencia de iones como el Mg^{+2} tiene un efecto importante sobre la estructura del agua, ya que en el proceso de hidratación este ión doblemente cargado “destruye” parcialmente la estructura del agua a favor de un mayor ordenamiento en el entorno del Mg^{+2}.

Esta situación se presentan con sales de iones con un potencial iónico (medido por la relación carga/radio) grande.

Caso 4:

Los volúmenes molares parciales de acetona y cloroformo en la mezcla se presentan en la Tabla 10.1,

Tabla 10.1: *Variación de los volúmenes molares parciales de acetona y cloroformo en sus mezclas*

x_c	V_{ma}/cm^3.mol^{-1}	V_{mc}/cm^3.mol^{-1}	x_c	V_{ma}/cm^3.mol^{-1}	V_{mc}/cm^3.mol^{-1}
0,0000	73,9930	80,8520	0,5591	74,0720	80,3000
0,0887	73,9980	80,6920	0,6604	73,8530	80,4430
0,1936	74,0250	80,5380	0,7877	73,4990	80,5860
0,2964	74,0620	80,4120	0,8893	73,1420	80,6460
0,3853	74,1080	80,3090	1,0000	72,7400	80,6650
0,4693	74,1660	80,2350			

En la Fig. 10.2 se muestra el comportamiento gráfico de estos valores como función de la concentración,

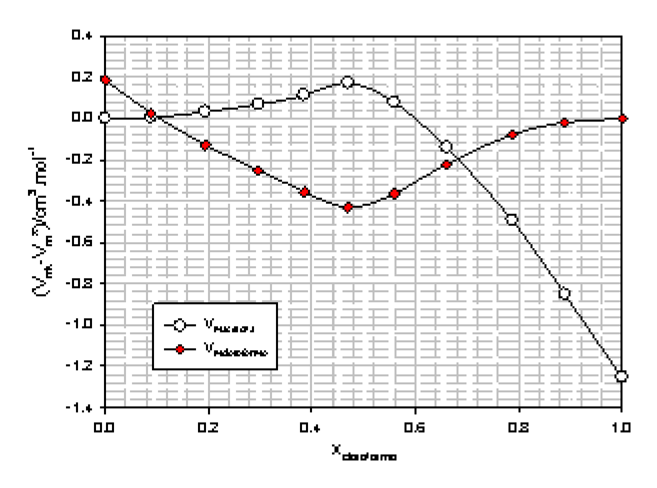


Fig. 10.2: *Comportamiento de los volúmenes molares parciales expresados como V_m-V_m* para cada especie como función de la fracción molar*

El comportamiento de los volúmenes molares parciales muestra que para aquella concentración donde el volumen molar parcial presenta un máximo para un componente el otro debe presentar un mínimo, como es de esperar a partir de la relación de Gibbs-Duhem.

10.2.3 Energía libre molar parcial de Gibbs. El potencial químico de una substancia pura

En el caso de considerar a la energía libre G como la propiedad extensiva F, se obtiene

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,..} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,..} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n\neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n\neq n_2} dn_2 + ... \quad \textbf{10.24}$$

A la magnitud intensiva $\left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,p,n\neq n_k}$ se la define como el potencial químico de la especie k-ésima y se la identifica con la letra μ_k. Luego, recordando las expresiones para la entropía y el volumen del sistema, e introduciendo la notación correspondiente para la energía libre molar parcial (incluyendo los trabajos extras)

$$dG = -S.dT + V.dp + \mu_1.dn_1 + \mu_2.dn_2 + ... = -S.dT + V.dp + \delta w^* \quad \textbf{10.25}$$

Esta ecuación conduce a

$$\delta w^* = \mu_1.dn_1 + \mu_2.dn_2 + ... \quad \textbf{10.26}$$

Por lo tanto, los cambios en la composición se traducen en la capacidad del sistema para realizar trabajos extras (de interés en procesos reversibles).

La ecuación de Gibbs-Duhem para el potencial químico toma la forma

$$n_1.d\mu_1. + n_2.d\mu_2 + ... = -S.dT + V.dp \quad \textbf{10.27}$$

Luego a presión y temperatura constante $n_1.d\mu_1. + n_2.d\mu_2 + ... = 0$.

10.2.4 Energía libre molar parcial de Helmholtz. Otra definición alternativa para el potencial químico.

Un análisis similar al realizado para la función G nos conduce a las siguientes relaciones:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_1,n_2,..} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_1,n_2,..} dp + \left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{T,V,n\neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T,V,n\neq n_2} dn_2 + ... \quad \textbf{10.28}$$

Esta expresión debe ser coincidente con la ecuación general para el aumento de A:

$$dA = -S.dT - p.dV - \delta w^*$$

Por lo tanto, resulta que $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_1,n_2,..} = -S$ y $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_1,n_2,..} = -p$, tal como se viera en el capítulo 9. Es importante comparar el término restante, que

permite escribir la igualdad

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{T,V,n\neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T,V,n\neq n_2} dn_2 + ... = \delta w^* \qquad \textbf{10.29}$$

Pero como los trabajos extras son independientes del cambio de volumen, debe verificarse que

$$\delta w^* = \left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{T,V,n\neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T,V,n\neq n_2} dn_2 + ... = \mu_1.dn_1 + \mu_2.dn_2 + ... \qquad \textbf{10.30}$$

Este resultado muestra que una definición alternativa del potencial químico de la especie k-ésima es

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,p,n\neq n_k} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_k}\right)_{T,V,n\neq n_k} \qquad \textbf{10.31}$$

Puede apreciarse que el potencial químico se manifiesta como una función general y transversal, ya que es el mismo sea que trabajemos con la energía libre molar parcial de Gibbs o de Helmholtz.

10.2.5 Energía interna y potencial químico

Hemos visto que al combinar el primer y segundo principio de la termodinámica en una única expresión se cumple TdS = dU + p.dV - δw*.

Reordenando,

$$dU = T.dS - p.dV + \delta w^*$$

Si se expresa la energía en términos de la S,V, n_1, n_2, …

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_1,n_2,..} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_1,n_2,..} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V,S,n\neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{V,S,n\neq n_2} dn_2 + ... \qquad \textbf{10.32}$$

La comparación término a término conduce a expresiones ya vistas en el capítulo 9, $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_1,n_2,..}$ y, $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_1,n_2,..}$

$$\delta w^* = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V,S,n\neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{V,S,n\neq n_2} dn_2 + ... = \mu_1.dn_1 + \mu_2.dn_2 + ... \qquad \textbf{10.33}$$

Este resultado muestra que el potencial químico puede también expresarse como

$$\mu_k . = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V,S,n \neq n_k} \qquad \textbf{10.34}$$

10.2.6 Entalpía y potencial químico

Como sabemos, TdS = dH – V.dp - δw*.

Luego, dH = T.dS +V.dp - δw*

Si los cambios de entalpía se escriben en términos de la S,p, n_1, n_2, …

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,n_1,n_2,..} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,n_1,n_2,..} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{p,S,n \neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{p,S,n \neq n_2} dn_2 + ... \qquad \textbf{10.35}$$

La comparación término a término conduce a expresiones estudiadas en el capítulo 9, a saber, $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,n_1,n_2,..}$ y, $V = -\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{S,n_1,n_2,..}$.

El término restante será

$$\delta w^* = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{p,S,n \neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{p,S,n \neq n_2} dn_2 + ... = \mu_1 .dn_1 + \mu_2 .dn_2 + ... \qquad \textbf{10.36}$$

Este resultado muestra que el potencial químico puede también expresarse como

$$\mu_k . = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p,S,n \neq n_k} \qquad \textbf{10.37}$$

10.2.7 Entropía y potencial químico

Recordemos que $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{V,U,n \neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial n_2} \right)_{V,U,n \neq n_2} dn_2 + ...$

Luego,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n_1,n_2,..} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n_1,n_2,..} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{V,U,n \neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial n_2} \right)_{V,U,n \neq n_2} dn_2 + ... \qquad \textbf{10.38}$$

De estas relaciones, y observando la similitud del tratamiento con los previos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n_1,n_2,..} = \frac{1}{T}dU\ ;\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n_1,n_2,..} = \frac{p}{T};\ \delta w^* = -\sum_k T\left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{V,U,n\neq n_k} dn_k = -\sum_k \mu_k.dn_k$$

Esta última relación conduce a la siguiente expresión para el potencial químico:

$$\mu_k = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{V,U,n\neq n_k} \qquad \textbf{10.39}$$

En resumen, todas estas expresiones para el potencial químico son equivalentes y se emplearán en función de las condiciones en las que se analice el sistema.

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,p,n\neq n_k} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_k}\right)_{T,V,n\neq n_k} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V,S,n\neq n_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k}\right)_{p,S,n\neq n_k} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{V,U,n\neq n_k} \qquad \textbf{10.40}$$

10.2.8 Entropía molar parcial

La entropía molar parcial de una especie k-ésima en el sistema será

$$\bar{S}_k = \left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{T,p,n\neq n_k}$$

Así, será posible escribir $\sum_k n_k.\bar{S}_k = \sum_k n_k\left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{T,p,n\neq n_k}$

10.3 Expresión diferencial para el cambio del potencial químico ($d\mu_k$) en términos de la temperatura y la presión

Introduciendo las expresiones para S y V en la ecuación

$n_1.d\mu_1. + n_2.d\mu_2 + ... = -S.dT + V.dp$, se obtiene,

$$\sum_k n_k.d\mu_k = -\sum_k n_k.\bar{S}_k.dT + \sum_k n_k.\bar{V}_k.dp \qquad \textbf{10.41}$$

Reagrupando, obtendremos

$$d\mu_k = -\bar{S}_k.dT + \bar{V}_k.dp \qquad \textbf{10.42}$$

Esta será la expresión que describa cómo se ve afectado el potencial químico frente a cambios en la temperatura y la presión.

Si los cambios de potencial químico se expresan en términos de cambios en la temperatura y la presión, se debe escribir

$d\mu_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_{p,n} .dT + \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_{T,n} dp$, donde se mantienen los moles totales de cada especie.

Por comparación, se obtiene

$$-\overline{S}_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_{p,n} \qquad \textbf{10.43}$$

$$\overline{V}_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_{T,n} \qquad \textbf{10.44}$$

10.4 Expresión del potencial químico para un componente en fase gaseosa en una mezcla ideal

Este es un problema que presenta cierta complejidad. Podemos adoptar un tratamiento sencillo que consiste en trabajar con una mezcla de gases ideales separado por una pared semipermeable de un gas ideal que se halla presente también en la mezcla. Consideraremos que este gas es el único que puede atravesar la pared semipermeable, mientras los otros no pueden. Un gas que puede satisfacer estas condiciones es el hidrógeno, que *efunde* fácilmente a través de paredes porosas y/o semipermeables.

Antes de continuar, un sistema constituido por una única sustancia separada por una membrana *semipermeable* en dos compartimientos a distintas presiones p_1 y p_2 y a la misma temperatura (Fig. 10.3).

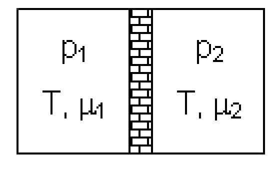


Fig. 10.3: *Sistema de un componente separado por una pared permeable al mismo.*

Si $p_1>p_2$, existirá una tendencia natural a transferir moles desde el compartimiento 1→2.

El potencial químico μ experimentará un cambio en cada uno de los recintos el que podrá expresarse como:

$$\mu_1 dn_1+\mu_2 dn_2<0.$$

Pero como en el proceso el cambio neto del número de moles es cero, $dn_1 = - dn_2$. Luego

$$(\mu_1-\mu_2)\, dn_2 < 0$$

Esta diferencia se mantendrá hasta que se alcanza el equilibrio. Pero en el equilibrio, siempre existe transferencia de moles desde una región a la otra y viceversa. Las presiones en ambos compartimientos se igualan, y para este proceso imaginado en equilibrio, $dG_{T,p} = 0$ (igualmente, $dA_{T,V}=0$), debe verificarse que

$$\mu_1=\mu_2. \qquad \textbf{10.45}$$

La Ec. 10.45 confirma que en el estado de equilibrio, el potencial químico del componente debe ser el mismo en todas las regiones del sistema.

Imaginemos el mismo sistema que el anterior pero ahora preparado con varios gases A, B, C, D, .., cada uno de los cuales cumple con la ley de Dalton. Coloquemos a todos estos gases en el compartimiento de la izquierda, y en el compartimiento de la derecha introduzcamos solamente el gas A, siendo el único presente en ambos compartimientos. El sistema como un todo está a la misma temperatura. En la Fig. 10.4 se esquematiza esta situación.

El problema que se presenta está relacionado con la expresión del potencial químico de una sustancia en una mezcla. Para la *sustancia pura*, no existe este problema, ya que su potencial químico coincide con la energía libre molar y esta está dada por: $\mu= \mu^{\varnothing}+ RT.\ln(p/p^{\varnothing})$.

Si esta membrana es semipermeable a la especie A y el sistema se halla en equilibrio, entonces la presión parcial de A en la región de la izquierda debe ser la misma que la presión del componente A en compartimiento de la derecha.

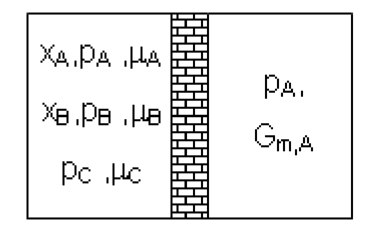


Fig. 10.4: *En el compartimiento de la izquierda se muestra una región de varios componentes (considerados como gases ideales) separado de la región de la derecha, contiendo el gas A. Ambas regiones están separadas pon una pared semipermeable al gas A.*

En principio, no conocemos cómo expresar el potencial químico de un

componente en la mezcla, pero sí conocemos cómo es la expresión de su energía libre molar, y esto es una ventaja.
Si el sistema está en equilibrio, μ_A (x_A)= $G_{m,A}$= $G^{\varnothing}_{m,A}$ + RT.ln($p_A/p^{\varnothing}$)

Como el potencial químico es una función de estado, cualquier expresión es equivalente, pero de todas las posibles, la más simple es la preferible. Por este motivo, dado que se debe cumplir que para la sustancia pura, $\mu_A^{\varnothing}$= $G^{\varnothing}_{m,A}$, podemos expresar el potencial químico de un componente k-ésimo en una mezcla ideal como:

$$\mu_k (x_k)= \mu^{\varnothing}_{m,k} + RT.\ln(p_k/p^{\varnothing}), \qquad \textbf{10.46}$$

En esta relación p_k la presión parcial de ese componente en la mezcla dada, y si P es la presión total de la mezcla, p_k=x_k.P calculada según la ley de Dalton.
En el caso de un sistema real, deberemos reemplazar la presión por la fugacidad, pero ahora no se cumple la ley de Dalton.

$$\mu_k (x_k)= \mu^{\varnothing}_{m,k} + RT.\ln(f_k/p^{\varnothing}), \qquad \textbf{10.47}$$

El problema que presenta la expresión previa está asociado a los siguientes factores (1) que es la fugacidad parcial (2) como se evalúa este parámetro. Volveremos sobre este punto más adelante.

10.5 Estado estándar para gases reales

El estado estándar de un gas ideal corresponde a su presión unitaria $p^{\varnothing}$. En esta sustancia la presión surge solamente de los choques contra las paredes en ausencia de fuerzas intermoleculares. En el estado estándar, el potencial químico es independiente de la naturaleza del gas. ***El estado estándar de un gas real es un estado hipotético en el cual el gas está a presión unitaria y se comporta como un gas ideal.***

10.6 Propiedades molares aparentes

Experimentalmente se miden cambios finitos para distintas propiedades. Consideremos para este análisis un sistema de dos componentes y una propiedad genérica F. Si inicialmente el sistema presenta n_1 y n_2 moles de cada componente, y se analiza el valor de la propiedad después de agregar Δn_2

moles del componente 2, observaremos que la propiedad F cambió desde el valor $F_i = F(n_1, n_2)$ al valor $F_f = F(n_1, n_2 + \Delta n_2)$. En la figura adjunta se esquematiza este proceso

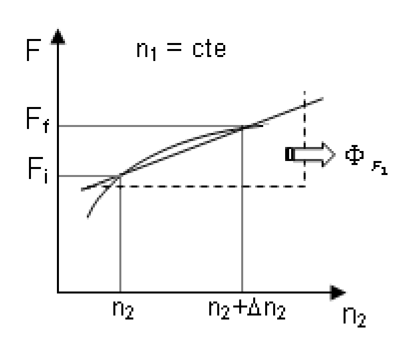


Fig. 10.5: *La pendiente de la recta secante define el valor de la propiedad molar parcial aparente.*

Se define en general como propiedad molar aparente asociado al componente 2 al número

$$\Phi_{F_2} = \left(\frac{\mathrm{F_f - F_i}}{\Delta n_2} \right) = \frac{\mathrm{F(n_1, n_2 + \Delta n_2) - F(n_1, n_2)}}{\Delta n_2} \qquad \textbf{10.48}$$

Este valor es la pendiente de la recta secante que pasa entre los estados involucrados y en el límite para $\Delta n_2 \rightarrow 0$ se reduce a la propiedad molar parcial $\overline{F}_2 = \left(\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial n_2} \right)$.

Recordando la definición $F(n_1, n_2) = n_1\overline{F}_1 + n_1\overline{F}_2 = F$, la propiedad molar aparente puede definirse a partir del cambio observado al agregar n_2 moles del componente 2 a un sistema formado únicamente por el componente 1. Llamando $F(n_1) = F^* = n_1\overline{F}_1^{\,0}$ al valor de la función del componente 1 puro e identificando con $\overline{F}_1^{\,0}$ al valor de la propiedad molar de dicho componente puro, entonces la propiedad molar aparente del componente 2 será:

$$\Phi_{F_2} = \left(\frac{\mathrm{F - F^*}}{n_2} \right) = \frac{\mathrm{F(n_1, n_2) - F(n_1)}}{n_2} = \overline{F}_2 + \frac{n_1}{n_2}\left(\overline{F}_1 - F_1^{\,0} \right) \qquad \textbf{10.49}$$

De la definición previa, se puede escribir

$$F = n_2\Phi_{F_2} + \mathrm{F^*} = n_2\Phi_{F_2} + n_1F_1^{\,0} \qquad \textbf{10.50}$$

Derivando esta última ecuación respecto de n_2, se obtiene la propiedad molar

parcial $\overline{F}_2$ en términos de su propiedad molar aparente

$$\overline{F}_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \Phi_{F_2} + n_2\left(\frac{\partial \Phi_{F_2}}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} \qquad \textbf{10.51}$$

Por su parte para el componente 1 se obtiene,

$$\left(\overline{F}_1 - F_1^0\right) = -\frac{n_2^2}{n_1}\left(\frac{\partial \Phi_{F_2}}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} \qquad \textbf{10.52}$$

En términos de la molalidad de las soluciones acuosas, las expresiones previas se pueden reescribir como

$$F = 55{,}509.\overline{F}_1 + m.\overline{F}_2$$

$$\overline{F}_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} = \Phi_{F_2} + m.\left(\frac{\partial \Phi_{F_2}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} \qquad \textbf{10.53}$$

$$\left(\overline{F}_1 - F_1^0\right) = -\frac{m^2}{55{,}509}\left(\frac{\partial \Phi_{F_2}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509}$$

Analizaremos ahora algunos ejemplos:

Ejemplo 1:

Para soluciones de NaCl a 25°C y 1 atm analizadas previamente hallamos

$$V/cm^3 = 1002{,}94 + 17{,}58\times m + 1{,}065\times m^2 - 0{,}067\times m^3$$

En este sistema, F=V. Encontrar las expresiones para Φ_{V_2} y $\left(\frac{\partial \Phi_{V_2}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509}$

Luego, $\Phi_{V_2} = \frac{V - 1002{,}94}{m} = 17{,}58 + 1{,}065\times m - 0{,}067\times m^2$, a partir de la cual se obtiene

$$\left(\frac{\partial \Phi_{V_2}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} = 1{,}065 - 0{,}134\times m$$

En soluciones de electrolitos, las propiedades termodinámicas suelen representarse en función de $m^{1/2}$. Por lo tanto, las ecuaciones previas pueden reescribirse empleando la siguiente propiedad de la derivada de una función en la nueva variable $m^{1/2}$:

$$\left(\frac{\partial \Phi_{V_2}}{\partial m}\right)=\left(\frac{\partial \Phi_{V_2}}{\partial m^{\frac{1}{2}}}\right)\left(\frac{\partial m^{\frac{1}{2}}}{\partial m}\right)$$

Las expresiones previas se reescriben en términos de esta variable de la siguiente forma:

$$\overline{F_2} == \Phi_{F_2} + \frac{1}{2} m^{\frac{1}{2}}.\left(\frac{\partial \Phi_{F_2}}{\partial m^{\frac{1}{2}}}\right)_{T,p,55,509}$$

$$\left(\overline{F_1} - F_1^0\right) = -\frac{1}{2}.\frac{m^{\frac{3}{2}}}{55,509}\left(\frac{\partial \Phi_{F_2}}{\partial m^{\frac{1}{2}}}\right)_{T,p,55,509}$$

Ejemplo 2:

El volumen molar parcial del sulfato de potasio (aq) a 298K está dado por la siguiente ecuación:

$$\overline{V_2} = 32,280 + 18,216.\left(\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{m}^{\varnothing}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

En esta ecuación $m^{\varnothing}$ es la molalidad en el estado estándar. Considerando que el sulfato de potasio es una sal, el volumen molar parcial se expresa de la forma indicada. Utilice la ecuación de Gibbs-Duhem para encontrar el volumen molar parcial del agua en la solución. Para el agua pura a esa temperatura $\overline{V_1} = 18,079 cm^3 mol^{-1}$.

La relación de Gibbs-Duhem establece, para el caso de los volúmenes, que

$$n_1.dV_1 + n_2dV_2 = 0$$

En términos de molalidad, $\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{w_1}.M_1$, siendo w_1 la masa de solvente y M_1 su peso molecular. Como la molalidad es m el número de moles por kilo de solvente, y considerando que en un kilogramo de agua hay 55,509 moles, la ecuación de Gibbs-Duhem puede escribirse

$$55,509 \times d\overline{V_1} + m\overline{V_2} = 0$$

Además, $dV_2 = \left(\frac{\partial V_2}{\partial m}\right)_{T,p,n_1}.dm = \left(\frac{\partial V_2}{\partial m^{\frac{1}{2}}}\right)_{T,p,n_1}\left(\frac{\partial m^{\frac{1}{2}}}{\partial m}\right).dm$, pues la ecuación está en

términos de la raíz cuadrada de la molalidad,

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial m^{\frac{1}{2}}}\right)_{T,p,n_1} = 18{,}216 cm^3.molal^{\frac{3}{2}}$$; y $$\left(\frac{\partial m^{\frac{1}{2}}}{\partial m}\right) = \frac{1}{2}.m^{-\frac{1}{2}}.$$

Con lo que obtiene que, $d\overline{V}_2 = 9{,}108 \times m^{-1/2} dm$. Luego

$$d\overline{V}_1 = \frac{9{,}108}{55{,}509} \times \sqrt{m}\ dm$$

Esta ecuación se puede integrar entre 0 y m,

$$\int_0^m d\overline{V}_1 = \overline{V}_1 - 18{,}079 = \int_0^m \frac{9{,}1008}{55{,}509}.m^{\frac{1}{2}} dm$$

Finalmente, $\overline{V}_1 = 18{,}079 + \int_0^m \frac{9{,}1008}{55{,}509}.m^{\frac{1}{2}} dm$.

Queda la resolución de la integral como ejercicio.

Ejemplo 3:

La capacidad calorífica molar aparente de sacarosa en soluciones acuosas está dada por:

$$\phi_a (C_p)/\ J.K^{-1}\ mol^{-1} = 638{,}06 + 4{,}728 \times m - 0.195 \times m^2.$$

A partir de esta relación experimental se pueden hallar las expresiones para las capacidades caloríficas molares parciales de la sacarosa y del agua. La capacidad calorífica molar del agua pura es de 75,4 cal/K mol.

$$\overline{C}_{p,2} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} = \Phi_{F_1} + m.\left(\frac{\partial \Phi_{F_1}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509}$$

$$\Phi_{F_1} + m.\left(\frac{\partial \Phi_{F_1}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} = 638{,}06 + 4{,}728 \times \mathrm{m} - 0.195 \times \mathrm{m}^2 + \mathrm{m} \times (4{,}728 \times \mathrm{m} - 0.390 \times \mathrm{m})$$

$$\overline{C}_{p,2} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} = \Phi_{F_2} + m.\left(\frac{\partial \Phi_{F_2}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} = 638{,}06 + 9{,}456 \times \mathrm{m} - 0.585 \times \mathrm{m}^2$$

$$\overline{C}_{p1} = 75{,}4 - \frac{m^2}{55{,}509}\left(\frac{\partial \Phi_{F_2}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} = 75{,}4 - 0{,}0861 \times m^2 + 0{,}00070 \times m^3)$$

Ejemplo 4:

Evaluación de la entalpía molar parcial

La evaluación de las entalpías molares parciales no es posible en forma absoluta, debiéndose trabajar con diferencias de estas magnitudes adecuadamente seleccionadas. En general, los valores de cambios entálpicos finitos a dilución infinita suelen ser convenientes para estas evaluaciones.

Empleando las definiciones previas (considerando soluciones acuosas)

$$H = 55{,}509.\overline{H}_1 + m.\overline{H}_2$$

$$\overline{H}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} = \Phi_{H_2} + m.\left(\frac{\partial \Phi_{H_2}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} \qquad \textbf{10.54}$$

$$\left(\overline{H}_1 - H_1^0\right) = -\frac{m^2}{55{,}509}\left(\frac{\partial \Phi_{H_2}}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} \qquad \textbf{10.55}$$

A partir de estas relaciones se puede escribir

$$\Phi_{H_2} = \overline{H}_2 + \frac{55{,}509}{m}\left(\overline{H}_1 - H_1^0\right) \qquad \textbf{10.56}$$

Como los valores de entalpía no pueden medirse en forma absoluta, se puede analizar una alternativa para evaluar las propiedades molares parciales en forma comparativa. Si se tiene presente que

$$\lim_{m \to 0} \overline{H}_1 = H_1^0 \Rightarrow\Rightarrow \lim_{m \to 0} \frac{\left(\overline{H}_1 - H_1^0\right)}{m} = 0 \qquad \textbf{10.57}$$

Luego

$$\lim_{m \to 0} \Phi_{H_2} = \Phi^0_{H_2} = \overline{H}^0_2 \qquad \textbf{10.58}$$

Ahora los cambios entálpicos pueden medirse por comparación con los valores obtenidos del análisis de la información a dilución infinita. En consecuencia,

$$\Phi_{H_2} - \Phi^0_{H_2} = \overline{H}_2 - \overline{H}^0_2 + \frac{55{,}509}{m}\left(\overline{H}_1 - H_1^0\right)$$

$$\overline{H}_2 - \overline{H}^0_2 = \Phi_{H_2} - \Phi^0_{H_2} + m.\left(\frac{\partial(\Phi_{H_2} - \Phi^0_{H_2})}{\partial m}\right)_{T,p,55,509} \qquad \textbf{10.59}$$

$$\left(\overline{H}_1 - H_1^0\right) = -\frac{m^2}{55{,}509}\left(\frac{\partial(\Phi_{H_2} - \Phi^0_{H_2})}{\partial m}\right)_{T,p,55,509}$$

10.7 Evaluación de propiedades molares parciales por el método de las ordenadas

Este procedimiento aplicado a sistemas de dos componentes, es muy útil para evaluar simultáneamente las propiedades molares de cada uno de ellos.

La idea es muy sencilla. Sea F= $\mathrm{F}(n_1, n_2)$ una propiedad para un sistema de dos componentes en las cantidades n_1 y n_2. Es posible definir la propiedad molar

$$F_m = \frac{\mathrm{F}(n_1, n_2)}{n_1 + n_2} = \frac{F}{n} \qquad \textbf{10.60}$$

Luego, $F = n.F_m$

La propiedad molar parcial $\overline{F}_2$ se obtiene derivando la expresión previa

$$\overline{F}_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = F_m + n.\left(\frac{\partial F_m}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} \qquad \textbf{10.61}$$

En términos de la fracción molar x_2, $\left(\frac{\partial F_m}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \left(\frac{\partial F_m}{\partial x_2}\right)_{T,p,n_1}\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$ y como,

$\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_2}\right) = \frac{1}{n} - \frac{n_2}{n^2} = \frac{n_1}{n^2}$. Por lo tanto, $\left(\frac{\partial F_m}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \frac{n_1}{n^2}.\left(\frac{\partial F_m}{\partial x_2}\right)_{T,p,n_1}$

Como dx_1=-dx_2, resulta en general, $\left(\frac{\partial F_m}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = -\frac{n_1}{n^2}.\left(\frac{\partial F_m}{\partial x_1}\right)_{T,p,n_1}$

Reemplazando esta última relación en la expresión $\overline{F}_2$ hallada previamente,

$$\overline{F}_2 = F_m - \frac{n_1}{n}.\left(\frac{\partial F_m}{\partial x_1}\right)_{T,p,n_1} = F_m - x_1.\left(\frac{\partial F_m}{\partial x_1}\right)_{T,p,n_1}.$$

Reordenando,

$$F_m = \overline{F}_2 + x_1.\left(\frac{\partial F_m}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_1} \qquad \textbf{10.62}$$

Una expresión similar para el otro componente es:

$$F_m = \overline{F}_1 + x_2.\left(\frac{\partial F_m}{\partial x_2}\right)_{T,p,n_1} \qquad \textbf{10.63}$$

En el gráfico adjunto se muestra esquemáticamente el comportamiento de F_m versus la fracción molar de uno de los componentes. Las relaciones anteriores

muestran que si se traza la pendiente para un sistema de una fracción molar determinada, y ésta se prolonga hasta cortar los ejes de las ordenadas, las intersecciones corresponden a las propiedades molares parciales correspondientes

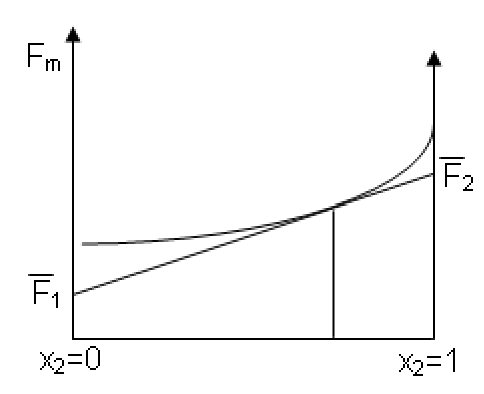


Fig. 10.6: *Representación esquemática del comportamiento de F_m versus la fracción molar de uno de los componentes.*

Ejemplo de aplicación:

El sistema acetona-cloroformo ha sido estudiado intensamente en la literatura, tanto desde el punto de vista espectroscópico como termodinámico. Es un ejemplo interesante de la interacción por puente de hidrógeno del tipo C--H--O tanto en fase gaseosa como en fase líquida.

Para mezclas de acetona-cloroformo se obtuvieron los siguientes datos del volumen total, para un mol de mezcla, en función de la fracción molar de cloroformo:

Tabla 10.2: *Volúmenes por mol de mezclas de acetona y benceno.*

V/cm^3	x_{clor}	V/cm^3	x_{clor}	V/cm^3	x_{clor}
73,990	0,000	75,890	0,289	80,240	0,944
74,640	0,097	77,020	0,472	80,670	1,000

Con esta información, se pueden evaluar los volúmenes molares parciales para la acetona (A) y el cloroformo (B) a las concentraciones indicadas en la Tabla 10.2. Para ello se debe construir una gráfica de volumen en función de la fracción molar de cloroformo. En este caso se aconseja emplear el análisis gráfico de la Fig. 10.7. De esta forma, se puede aplicar un método gráfico.

Considerando que el volumen se expresa por mol de mezcla V, y por definición, debe cumplirse

$$V(n_A + n_B) = n_A \overline{V}_A + n_B \overline{V}_B$$

donde $\overline{V}_A$ y $\overline{V}_B$ son los volúmenes molares parciales de A y de B. Como hemos visto previamente, $\dfrac{V(n_A + n_B)}{n_A + n_B} = V_m = \overline{V}_A + x_B \cdot \left(\dfrac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)$, donde ahora V_m es el volumen por mol de mezcla.

El diagrama de la Fig. 10.7 muestra el comportamiento de V_m versus x_B. Las tangentes a la curva en las concentraciones indicadas y la prolongación hasta que se corten las ordenadas, permiten evaluar los volúmenes molares parciales aplicando las Ec. 10.62 y 10.63. Los valores que se leerán son los volúmenes molares parciales correspondiente a los componentes para la solución

x_B = 0,6604 y los valores son en este caso,

$\overline{V}_{acetona} = 73{,}894\ mL \cdot mol^{-1}$ y $\overline{V}_{cloroformo} = 80{,}4220\ mL \cdot mol^{-1}$.

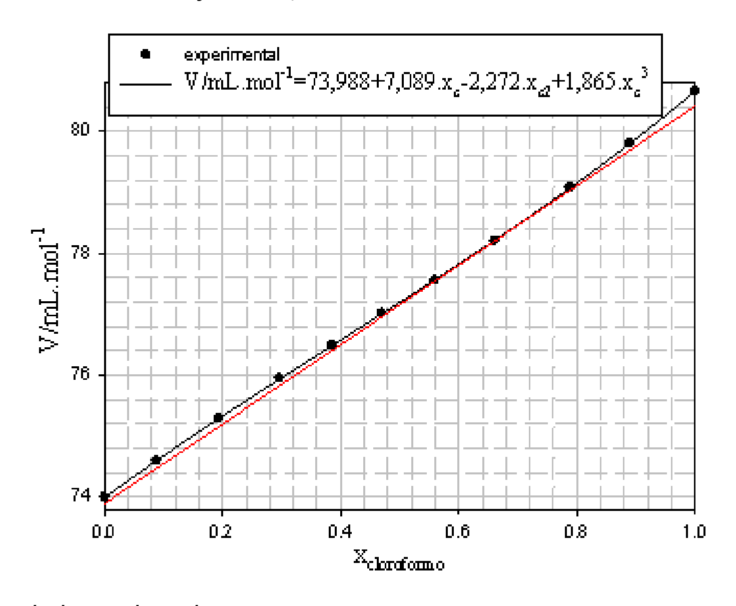


Fig. 10.7: *Método de las ordenadas.*

10.8 Equilibrio entre fases. Análisis de la dependencia del potencial químico con la temperatura. Condición mínima para el equilibrio entre distintas fases de una misma sustancia

Retomaremos desde un punto de vista general algunos aspectos tratados en el capítulo 9.

Para una sustancia pura, la energía libre molar coincide con su potencial químico. Así, hemos visto que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}$, donde esta igualdad define tanto la entropía molar como la entropía molar parcial del componente puro.

Consideremos el proceso que nos lleva desde un sólido a un líquido a presión constante y realicemos el análisis observando el diagrama P-T para el equilibrio de fases (Fig. 10.8) que no requiere explicaciones adicionales.

En la Fig. 10.9 se representa el comportamiento del potencial químico (admitiendo poco efecto de la temperatura sobre las entropías en cada fase para la construcción de ese diagrama). Como las entropías de las fases sólidas (S_S), líquida (S_L) y vapor (S_V) aumentan al pasar desde la fase sólida hasta el vapor, entonces las pendientes que describen la forma en que el potencial químico de dichas fases evoluciona con la temperatura. La pendiente es en todos los casos negativa, pero ahora debe observarse

$$\left(\frac{\partial \mu_S}{\partial T}\right)_p > \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial T}\right)_p > \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial T}\right)_p \; pues \Rightarrow S_S < S_L < V_V . \qquad \textbf{10.64}$$

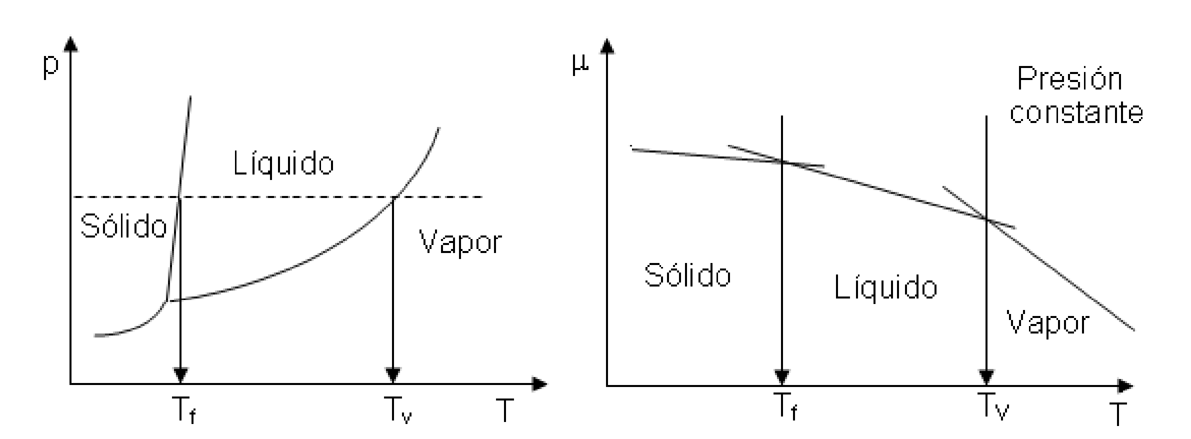


Fig. 10.8: *Diagrama de fases para una sustancia pura. La línea de puntos representa el proceso de calentamiento desde sólido hasta alcanzar la fase gaseosa a presión constante.*

Fig. 10.9: *Comportamiento del potencial químico para una sustancia pura como función de la temperatura a presión constante. Las pendientes cumplen con la Ec. 10.64.*

Obsérvese que existen condiciones de temperatura donde el potencial químico de una fase es igual al de la otra fase. Esta condición de igualdad de los potenciales químicos es requerida para el equilibrio de fases. En efecto, si se recuerda que en un cambio de fase reversible en la que un sistema en la fase

$F_1(p,T) \rightarrow F_2(T,p)$, el aumento de entropía molar es ahora expresable en términos de las entalpías molares parciales $\overline{H}$ del componente en cada fase, y esta diferencia es el calor reversible puesto en juego en este proceso. Luego, el incremento de entropías molares (diferencia de las entropías molares parciales $\overline{S}$ de la sustancia en cada fase), resulta

$$\overline{S}_2 - \overline{S}_1 = \frac{\overline{H}_2 - \overline{H}_1}{T} \Rightarrow\Rightarrow \overline{H}_2 - T\overline{S}_2 = \overline{H}_1 - T.\overline{S}_1 \Rightarrow\Rightarrow \mu_2 = \mu_1 \qquad \textbf{10.65}$$

Esta es la condición que se esquematiza en el diagrama de μ versus T (Fig. 10.9).

Este tipo de cambio de fase se llama de primer orden pues, mientras el potencial químico es el mismo, y en ese estado cambia la pendiente, las otras propiedades no se comportan de la misma manera.

Estamos en condiciones de hallar las ecuaciones de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron.

10.9 Ecuaciones de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron

En el estudio de equilibrios de fase, establecer relaciones que permitan evaluar la dependencia de las presiones de equilibrios de fase con la temperatura es un aspecto central. Por este motivo, esta sección está dirigida a dar respuesta a esta cuestión.

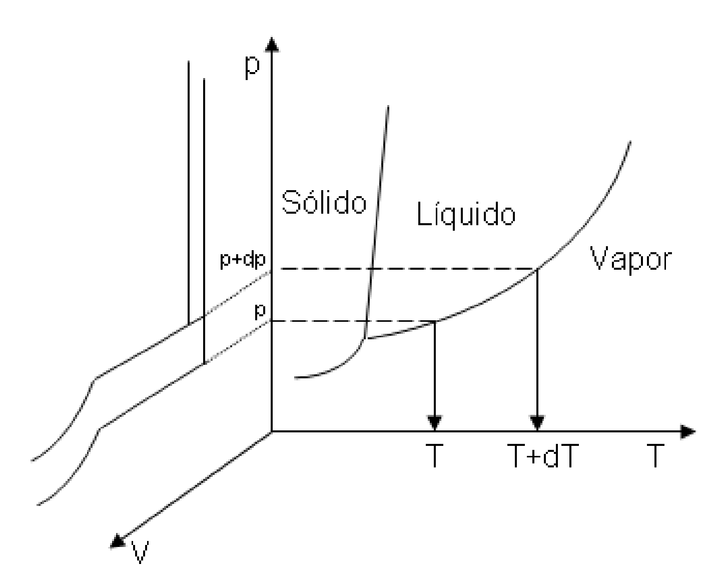


Fig. 10.10: *Proyecciones de las intersecciones de una superficie de estado discutidas en el capítulo 1.*

En la Fig. 10.10 se muestran las proyecciones en los planos p-V y p-T correspondiente a la superficie de estado esquematizada en la Fig. 1.5 del Capítulo 1 mencionado.

La Fig. 10.10 muestra que, si en un sistema de fases en equilibrio se modifica la temperatura, entonces la presión debe automáticamente ajustarse a su valor de equilibrio. Para analizar estos cambios en general, indicaremos a las fases como F_1 y F_2. A T y p constantes, debe verificarse la siguiente igualdad para esta especie entre estas fases,

$$\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p) \qquad \textbf{10.66}$$

Si la temperatura cambia de T al valor de T+dT, entonces la presión debe modificarse al valor p+dp. En la nueva condición de equilibrio a T+dT y p+dp, también se debe satisfacer la Ec. 10.66. En consecuencia,

$$\mu_1(T+dT, p+dp) = \mu_2(T+dT, p+dp) \qquad \textbf{10.67}$$

Este cambio es consistente con el incremento $d\mu$ que experimenta cada fase. Luego,

Para la fase 1

$$\mu_1(T+dT, p+dp)= \mu_1(T, p) + d\mu_1$$

Para la fase 2

$$\mu_2(T+dT, p+dp)= \mu_2(T, p) + d\mu_2$$

Después de igualar y simplificar,

$$d\mu_1 = d\mu_2 \qquad \textbf{10.68}$$

Como en general se cumple que $d\mu = \overline{V}dp - \overline{S}.dT$, reemplazando en la Ec. 10.68 para cada fase,

$$\overline{V}_1 dp - \overline{S}_1.dT = \overline{V}_2 dp - \overline{S}_2.dT \qquad \textbf{10.69}$$

Reorganizando,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\overline{S}_2 - \overline{S}_1}{\overline{V}_2 - \overline{V}_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\overline{H}_2 - \overline{H}_1}{T.(\overline{V}_2 - \overline{V})_1} = \frac{\Delta H_m}{T.\Delta V_m} \qquad \textbf{10.70}$$

La velocidad de cambio de la presión de equilibrio entre dos fases con la temperatura depende del cociente entre el aumento de entalpía y de volúmenes molares en ese proceso. Debe tenerse presente que esta ecuación describe correctamente las pendientes de las distintas curvas de equilibrio

entre fases esquematizadas en la Fig. 10.8.

Esta ecuación fue propuesta originalmente en el año 1832 por Benoit Paul Émile Clapeyron (1799-1864) y posteriormente modificada por Clausius, razón por la cual lleva sus nombres.

En su forma general, $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T.\Delta V_m}$ la ecuación puede aplicarse a cualquier cambio de fase (cambio de estado cristalino, fusión, sólido-cristal líquido, sublimación y vaporización).

Bajo ciertas condiciones, y en particular cuando están involucradas fases condensadas (sólido o líquido) y un vapor, esta ecuación puede llevarse a la forma conocida como ecuación de Clausius-Clapeyron. En estos casos se requiere que, en el caso del equilibrio líquido-vapor se esté a temperaturas menores que la crítica (aproximadamente unos 20 a 30 K por debajo de la T_c). Bajo estas condiciones, la densidad del vapor es bastante menor que la de la fase líquida, y se traduce en el hecho que el volumen molar del vapor es bastante mayor que el volumen molar del líquido. Por lo tanto, $\Delta V_m \approx V_{m,V}$. Esto permite escribir la ecuación de la siguiente forma $\frac{dp}{dT} \cong \frac{\Delta H_m}{T.V_{m,V}}$.

Sin embargo, una expresión conveniente se obtiene admitiendo que el vapor puede considerarse un vapor ideal y $V_{m,V} = \frac{RT}{p}$. Luego,

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta H_m}{RT^2}\, p \Rightarrow\Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \qquad \textbf{10.71}$$

Esta última expresión puede emplearse para estudiar equilibrios de sublimación y de vaporización (estos últimos a temperaturas inferiores a la crítica de la sustancia). Para el estudio de un equilibrio líquido-vapor en el entorno del estado crítico debe aplicarse la Ec. 10.70.

10.9.1 Integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron

Una opción sencilla para la integración de esta ecuación admite que la entalpía de cambio de fase con depende de la temperatura. Esta hipótesis conduce a la

siguiente expresión:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln p = C - \frac{\Delta H_m}{RT} \qquad \textbf{10.72}$$

Esta ecuación describe muy bien el comportamiento de la presión de vapor de las sustancias con la temperatura. En la Fig. 10.11 se muestra este comportamiento para dos sustancias, acetona y benceno en el intervalo de temperatura 40 a 85°C.

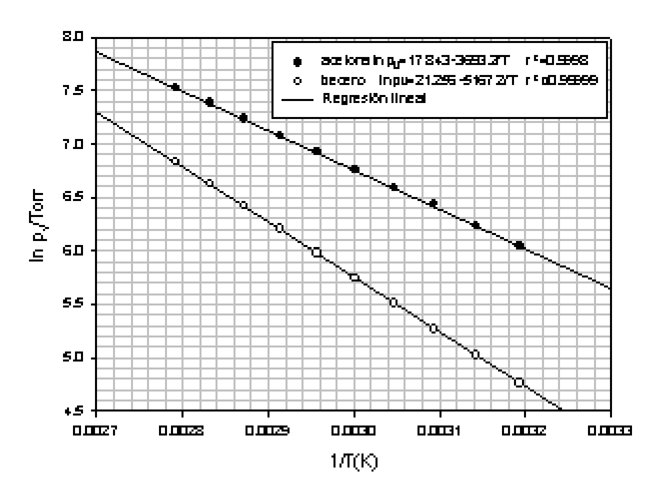


Fig. 10.11: *Dependencia del ln(p_v) versus 1/T.*

El comportamiento lineal observado en la Fig. 10.11 sugiere que el ΔH de vaporización es relativamente constante en dicho intervalo de temperatura o al menos su cambio es muy suave como para que se pueda considerar la dependencia prevista por la Ec. 10.72.

A pesar de la buena dependencia lineal observada, la entalpía de vaporización disminuye sistemáticamente con el aumento de la temperatura. Las entalpías de vaporización para acetona y benceno valen 30,7 kJ.mol^{-1} y 42.9 kJ.mol^{-1}, respectivamente.

Para el éter etílico, el comportamiento de la entalpía de vaporización en el intervalo de temperatura entre -18 a 40°C se presenta en la Tabla 10.3 (fuente: Handbook of Physics and Chemistry).

Tabla 10.3: *Dependencia de la entalpía de vaporización del éter etílico.*

t (ºC)	-17,78	-12,22	-6,67	-1,11	4,44	10,00	21,11	26,67	32,22	37,78
ΔH(cal/gr)	95,00	94,67	94,44	94,11	93,56	93,11	91,89	91,22	90,56	89,72

10.9.2 Dependencia de la entalpía de cambio de fase con la presión y la temperatura

Hemos visto que para un componente vale la expresión general, $dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$. Para la transferencia de 1 mol de ese componente de una fase a la otra, la ecuación se transforma en $d\Delta H = \Delta C_p dT + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T dp$, donde $\Delta H=H_2-H_1$ y $\Delta C_p=Cp_2-Cp_1$.(indicando con 1 y 2 las fases involucradas en este análisis).

Introduciendo la ecuación de Clapeyron en esta expresión:

$$d\Delta H = \Delta C_p dT + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\Delta H}{T.\Delta V}\right) dT = \left[\Delta C_p + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\Delta H}{T.\Delta V}\right)\right] dT \qquad \mathbf{10.73}$$

Generalizando, podemos escribir,

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = \Delta V - T.\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p = \Delta V\left[1 - .\left(\frac{T}{\Delta V}\right)_p .\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right] \qquad \mathbf{10.74}$$

Reemplazando en dΔH, se obtiene

$$d\Delta H = \left\{\Delta C_p + \Delta V\left[1 - .\left(\frac{T}{\Delta V}\right)_p .\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\Delta H}{T.\Delta V}\right)\right\} dT$$

$$\left\{\Delta C_p + \Delta V\left[1 - .\left(\frac{T}{\Delta V}\right)_p .\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\Delta H}{T.\Delta V}\right)\right\} dT = \left\{\Delta C_p + \left[1 - .\left(\frac{T}{\Delta V}\right)_p .\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\Delta H}{T}\right\} dT$$

También, es posible escribir

$$d\Delta H = \left\{\Delta C_p + \left[1 - .\left(\frac{\partial \ln(\Delta V)}{\partial \ln T}\right)_p\right]\frac{\Delta H}{T}\right\} dT$$

Para responder a la pregunta del efecto de la temperatura sobre la entalpía de cambio de fase, debemos analizar el término $\left(\frac{\partial \ln(\Delta V)}{\partial \ln T}\right)_p$. Tenemos tres casos generales:

✓ ***Caso 1: Equilibrio entre una fase condensada y un vapor***

En general si se acepta que el volumen del vapor es mayor que el de la fase

condensada, entonces, $\left(\frac{\partial \ln(V_v)}{\partial \ln T}\right)_p$. Pero puede alcanzarse una mayor simplificación si se considera que el vapor puede tratarse como un gas ideal. En este caso, $\left(\frac{\partial \ln(\Delta V)}{\partial \ln T}\right)_p \approx 1$. Luego,

$$d\Delta_V H \approx \Delta_V C_p.dT \qquad \textbf{10.75}$$

En el caso del equilibrio entre un líquido y un vapor, la capacidad calorífica del vapor es menor que la de la fase líquida (Ver Fig. 6.14). Al ser $\Delta_V \overline{C}_p = \overline{C}_{p,V} - \overline{C}_{p,L} < 0$, la Ec. 10.75 indica que la entalpía molar de vaporización debe disminuir con el aumento de la temperatura. Este comportamiento se observa experimentalmente, como se aprecia en el caso del éter etílico (Tabla 10.3).

Esta expresión puede integrarse admitiendo que $\Delta_V C_p$ no es función de la temperatura. Luego,

$$\Delta_V H = C + \Delta_V C_p T \qquad \textbf{10.76}$$

En esta ecuación, C es una constante a determinar. Introduciendo esta expresión en la ecuación de Clausius-Clapeyron,

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \Rightarrow \frac{d\ln p}{dT} = \frac{C + \Delta C_p T \ln p}{RT^2} \Rightarrow \ln p = C_1 - \frac{C}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R}\ln T \qquad \textbf{10.77}$$

En esta última expresión, C_1 y C son constantes a ser evaluadas a partir de medidas de presiones de vapor a distintas temperaturas (al menos tres medidas de presiones de vapor a tres temperaturas diferentes).

Analizaremos dos ejemplos de aplicación y análisis con la Ec. 10.77.

Ejemplo 1:

A partir de medidas de las presiones de vapor a distintas temperaturas que se listan en la Tabla 10.4, hallar las constantes C_1 y C así como una expresión para la entalpía de vaporización del éter etílico.

Tabla 10.4: *Presión de vapor del éter etílico como función de la temperatura*

t/℃	-50,9	-10	0	20	34,5	50	70	100	120
p_v/Torr	8,77	112,3	184,9	439,8	760	1276	2304	4855	7531

Un ajuste no lineal sobre este conjunto de pares de valores conduce a la siguiente ecuación:

$$\ln p_v/\text{Torr} = 43.86 - 4584.1/T - 3{,}9\times \ln T$$

Luego, C_1=43,86, C= 4584,1×R y ΔCp=– 3,9×R

Con esta información,

$$\Delta H = 4584{,}1.\text{R} \ - \ 3{,}9\times \text{R}T \qquad \textbf{10.78}$$

A 20°C, $\Delta_v H_m$= 92,4 cal.g^{-1}, comparable con el valor que lista en la Tabla 10.3. Los valores calculados por la Ec. 10.78. se muestran en la Tabla 10.4.

Tabla 10.5: *Resultados de entalpías de vaporización (cal.g^{-1}) calculados con la Ec. 10.78 y comparados con los de la literatura.*

t/°C	-1,10	4,40	10,00	21,10	26,7	32,2	37,8
$\Delta_v H_m$	94,60	94,01	93,43	92,27	91,67	91,11	90,52
Error%	0,51	0,48	0,35	0,41	0,51	0,59	0,89

Los valores obtenidos de este ajuste se han comparado con los presentados en la Tabla 10.1. En este caso, existe una desviación sistemática del valor experimental. El error relativo, que es siempre positivo, indica una desviación sistemática en la aproximación empleada, pero del orden o menor al 1% en el intervalo de temperatura de elegido.

Ejemplo 2:

Para la sustancia acetato de etilo se dispone de la siguiente información sobre la presión de vapor en el intervalo de temperaturas entre 0 y 120°C.

$$\ln p_v/\text{Torr} = 56{,}40 - 5986{,}2/T - 5{,}577\times \ln T$$

La capacidad calorífica del acetato de etilo líquido vale 169,4 J.K^{-1}.mol^{-1}. A partir de la información presentada es posible hallar una expresión para la entalpía de vaporización como función de la temperatura, estimar la capacidad calorífica del acetato de etilo en fase vapor y una expresión para la entropía de

vaporización con la temperatura. En efecto, de la ecuación de Clausius-Clapeyron,

$$\Delta_v H_m = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = RT^2 \left(\frac{5986{,}2}{T^2} - \frac{5{,}577}{T} \right) = R(5986{,}2 - 5{,}577.T) \qquad \textbf{10.79}$$

De esta ecuación, suponiendo válida la Ec. 10.77, se obtiene el valor de ΔCp= -5,577$\times$R

✓ La dependencia de la entropía de vaporización con la temperatura toma la forma

$$\Delta_v S_m = \frac{\Delta_v H_m}{T} = RT \frac{d \ln p}{dT} == R\left(\frac{5986{,}2}{T} - 5{,}577 \right) \qquad \textbf{10.80}$$

✓ La temperatura de ebullición de esta sustancia es 77,1℃ (350,25 K); luego la entropía de vaporización calculada con esta expresión vale,

$$\Delta_v S_m (350{,}25K) = R\left(\frac{5986{,}2}{350{,}25} - 5{,}577 \right) = 11{,}5.R$$

La regla de Trouton estima un valor de 10,5xR ± 0,2$\times$R. Se puede admitir que esta sustancia cumple con esta regla.

✓ ***Caso 2: Equilibrio líquido vapor en el entorno de la temperatura crítica.***

La ecuación de Clausius-Clapeyron no puede aplicarse en las cercanías del punto crítico, pues no son válidas las aproximaciones realizadas. En las cercanías del estado crítico, las densidades de las fases se vuelven similares y, en el estado crítico se igualan. Además, la pendiente dp/dT en el punto crítico es finita, de manera que el comportamiento de la entalpía de vaporización está acoplada con el comportamiento de las densidades de las fases. Por este motivo, $\Delta H_m = T.\Delta V_{m,} \frac{dp}{dT}$ y en el estado crítico la entalpía de vaporización se anula. El comportamiento de la entalpía de vaporización en un amplio intervalo de temperatura se muestra en la Fig. 10.12. Los valores que se muestran fueron tomados de la literatura (Dortmunder Datenbank, Alemania).

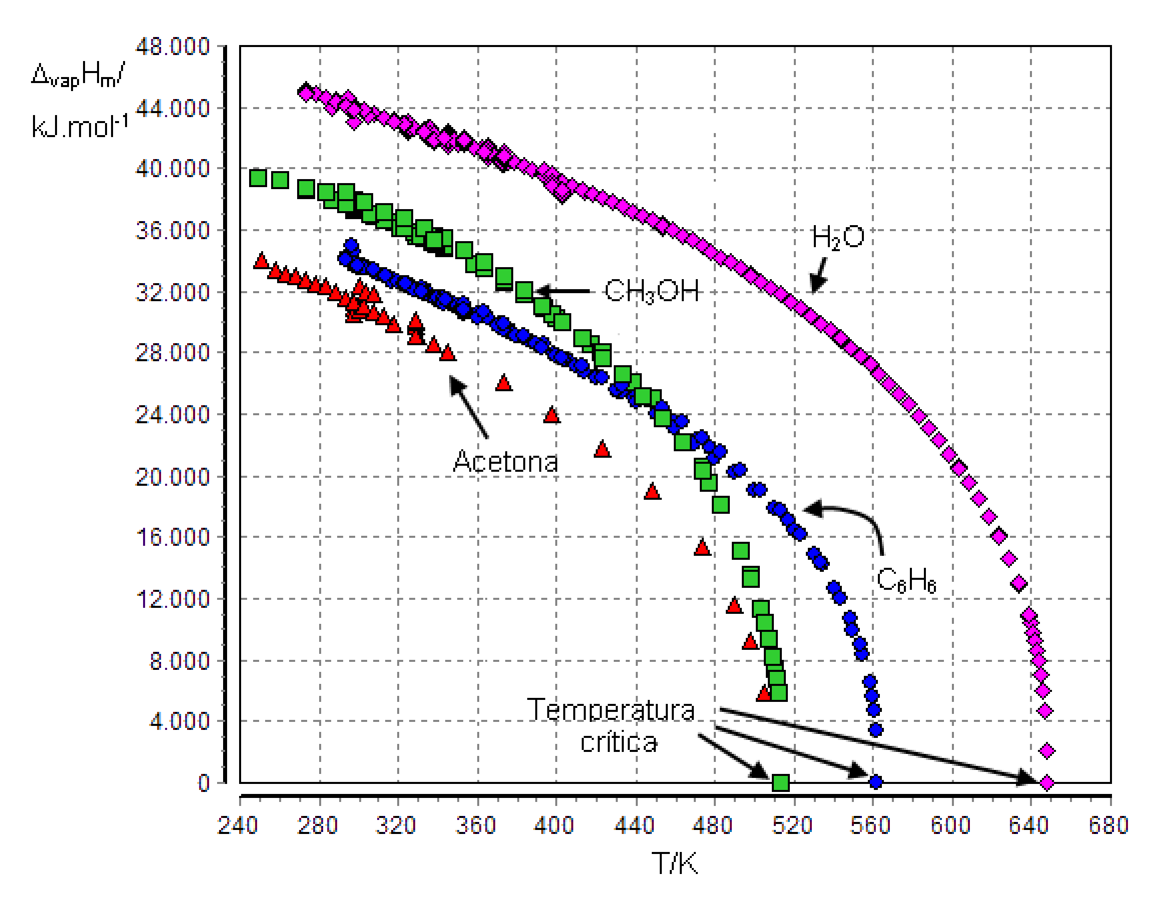


Fig. 10.12: *Comportamiento del ΔH_{vap} para agua, benceno, metanol y acetona en un amplio intervalo de temperatura. A la T_c estas entalpías se anulan.*

Ejemplo 3:

Empleando la siguiente información para acetato de etilo (M=88) en el intervalo comprendido entre 247 y 250,1°C que se listan en la Tabla 10.5

Tabla 10.5: *Información experimental para éter etílico en el entorno del estado crítico*

$t/^oC$	247	249	250,1
$\delta_L/g.cm^{-3}$	0,4195	0,3839	0,3077
$\delta_V/g.cm^{-3}$	0,1802	0,1996	0,3077
p_V/atm	36,23	37,33	38,00

Con esta información se puede estimar la entalpía de vaporización a 248 y 249,5°C, esto es, a temperaturas próximas al punto crítico.

Para evaluar esta propiedad escribiremos:

$$\Delta H_m = T.\Delta V_{m,} \frac{dp}{dT} \cong T.\Delta V_{m,} \frac{\Delta p}{\Delta T} \qquad \textbf{10.81}$$

A partir de la densidad de cada fase, $\Delta V_{m,} = 88.\left(\frac{1}{\delta_V} - \frac{1}{\delta_L}\right)$. Las densidades a las temperaturas solicitadas se estiman como el promedio entre valores cercanos a la temperatura solicitada.

A 248°C, δ_L= ½ (0,4195+0,3839) = 0,4017 g.cm^{-3} y δ_V= ½ (0,1802+0,1996) = 0.1899 g.cm^{-3} y $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{37{,}33 - 36{,}23}{2} = 0{,}55 atm.K^{-1}$.

Luego, ΔV_m=0,244 L.mol^{-1}.Reemplazando,

$$\Delta H_m \cong T.\Delta V_{m,} \frac{\Delta p}{\Delta T} = 521{,}2x0{,}244x0{,}55 = 6{,}97 kJ.mol^{-1}$$

Este valor es menor que el correspondiente a temperatura ambiente (≈28,6 kJ.mol^{-1}).

A 249,5°C, δ_L= ½ (0,3077+0,3839) = 0,3458 g.cm^{-3} y δ_V= ½(0,3077+0,1996) = 0,2536 g.cm^{-3} y $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{38{,}00 - 37{,}33}{1.1} = 0{,}61 atm.K^{-1}$.

Luego, ΔV_m=0,0925 L.mol^{-1}. Reemplazando,

$$\Delta H_m \cong T.\Delta V_{m,} \frac{\Delta p}{\Delta T} = 522{,}8x0{,}0925x0{,}61 = 2{,}99 kJ.mol^{-1}$$

Este resultado permite confirmar que en las cercanías del estado crítico, la entalpía de vaporización tiende rápidamente a cero.

Caso 3: Equilibrio entre fases condensadas

El volumen molar de las fases condensadas es similar por lo que las hipótesis previas aplicadas al equilibrio líquido-vapor o sólido-vapor, no pueden aplicarse a estos casos. Ahora se presenta la situación opuesta y $\left(\frac{\partial \ln(\Delta V)}{\partial \ln T}\right)_p << 1$.

Luego, si esta consideración es válida,

$$d\Delta H \approx \left(\Delta C_p + \frac{\Delta H}{T}\right).dT = \left(\Delta C_p + \Delta S\right).dT$$

En el caso de la fusión por ejemplo, frente a cambios relativamente importantes de presión, la temperatura no sufre una variación significativa (dp/dT) tiene una

pendiente muy alta en equilibrios de este tipo). Luego, el cambio entálpico puede considerarse relativamente constante. Un criterio similar puede aplicarse al cambio de volumen. Aplicando esta consideración sobre la ecuación de Clapeyron, obtendremos

$$dp = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m}\frac{dT}{T} \Rightarrow\Rightarrow p \cong C + \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m}.\ln T$$

Si se toma como referencia la temperatura del punto triple T_t, y se expresan los incrementos frente a los cambios de presión como $T=T_t+\Delta T = T_t(1+\Delta T/T_t)$, entonces

$$\ln T=\ln T_t + \ln(1+\Delta T/T_t) \approx \ln T_t+\Delta T/T_t+..$$

Reemplazando,

$$p \cong C + \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m}.\ln T_t + \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m}\frac{\Delta T}{T_t} = C' + \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\Delta T$$

Si $\Delta T=0$, $C'=p_t$, la presión en el estado crítico. Luego

$$T = T_t + \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}(p - p_t)$$

Esta relación sencilla muestra que al aumentar la presión sobre las fases condensadas en equilibrio, debe existir un incremento en la temperatura de fusión, a menos que ΔV_m <0, como es el clásico ejemplo del agua.

10.10 Efecto de la presión sobre las fases y en los cambios de fases en equilibrio

Al analizar los cambios de fases reversibles entre dos fases F_1 y F_2, se concluyó que $d\mu_1=d\mu_2$, y $\overline{V}_1 dp - \overline{S}_1.dT = \overline{V}_2 dp - \overline{S}_2.dT$. A temperatura constante, se puede modificar la presión sobre una fase condensada y automáticamente se establece un cambio en la otra. Llamemos dP al cambio de presión sobre la fase F_1 (líquido o sólido) que mantiene su equilibrio con la fase F_2 (vapor). Esto implica $\overline{V}_1 dP = \overline{V}_2 dp$.

Por ejemplo, en el equilibrio entre un líquido y su vapor, es posible modificar la presión sobre la fase líquida mediante, por ejemplo, el agregado de un gas inerte G (que supondremos inmiscibles en el líquido). Esta situación corresponde a un líquido que se halla sometido a la presión atmosférica. Como

consecuencia de este proceso, la presión de vapor cambiará de p_v^* (con el símbolo * indicaremos la presión de vapor correspondiente al líquido puro) a un nuevo valor p_v que dependerá de la presión total sobre la fase líquida. Esta variación se esquematiza en la Fig. 10.13,

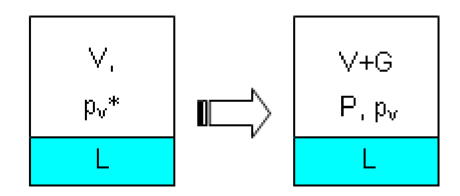


Fig. 10.13: *Efecto de la presión total sobre la fase líquida en el equilibrio de fases entre un vapor y un líquido*

El cambio de la presión total sobre la fase líquida por ingreso de un gas inerte G, que por simplicidad se supone que no se disuelve en el líquido, modifica la presión de vapor del líquido puro (p_v^*) a un nuevo valor pv que dependerá del valor de la presión P alcanzada.

Si el vapor se considera ideal, V_m=RT/p_V. Luego

$$\overline{V}_L dP = \overline{V}_V dp = \frac{RT}{p_v} dp = RT.d\ln p_V\ ,$$

Así

$$d\ln p_V = \frac{\overline{V}_L}{RT} dP \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p_V}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_L}{RT} > 0 \qquad \textbf{10.82}$$

Esta última ecuación muestra que la presión de vapor debe aumentar cuando se admite un gas inerte al sistema que contiene un líquido y su vapor en equilibrio.

Análisis de casos asociadas con la Ec. 10.82.

Caso 1: Equilibrio entre una fase líquida y su vapor

La presión de vapor de agua pura a 25°C vale p_v^*= 23,76 Torr. Se evapora agua en un recipiente que contiene un gas insoluble a una presión total de 1 atm. Calcular la nueva presión de vapor a esa temperatura suponiendo que el gas no se disuelve en el líquido.

Para resolver este problema, debemos integrar la Ec. 10.82, $d\ln p_V = \frac{\overline{V}_L}{RT} dP$.

Como la variación de la presión no es muy grande, se puede considerar que el volumen de la fase líquida no cambia (~18 $cm^3.mol^{-1}$), entonces,

$$\ln\frac{p_V}{p^*_v}=\frac{\overline{V}_L}{RT}P=\frac{18.10^{-3}}{0,08205x298,2}.1=7,4.10^{-4}\Rightarrow\Rightarrow p_V\cong 23,78Torr$$

Este resultado muestra que la presión se incrementa en aproximadamente 0,02 Torr en este proceso. El aumento de la presión de vapor debe entenderse como la consecuencia natural al aumentar la energía libre de la fase líquida. Para mantener el equilibrio de fase, este proceso debe ir acompañado con un aumento de la energía libre de la fase gaseosa y por consiguiente de la presión que ejerce el vapor.

Esta es aproximadamente la presión de vapor del agua en su estándar $p^{\varnothing}$ *(admitiendo que el gas inerte no se disuelve en el líquido*).

Caso 2: Equilibrio entre una fase sólida y su vapor

Analizar en cuánto se modifica la temperatura del punto triple del agua pura al incrementar la presión de vapor sobre las fases condensadas presentes. Hallar los valores que corresponden al punto de hielo fundente.

El efecto de la presión sobre la fase sólida es diferente al esperable para la fase líquida, ya que los volúmenes molares de ambas fases son diferentes. Pero en el caso del agua la situación es inversa al observado en la mayoría de las otras sustancias, pues $V_{m,S}>V_{m,L}$. Luego

$$\left(\frac{\partial\ln p_S}{\partial P}\right)_T>\left(\frac{\partial\ln p_V}{\partial P}\right)_T$$

Así, el desplazamiento de las curvas de equilibrio que se esquematizan en la Fig. 10.14, determina que el cruce entre ellas ocurra a una nueva temperatura, que en el caso del agua, será menor que la del punto triple (273,15 K). En la Fig. 10.14, el nuevo estado se observa en las condiciones que se conocen como el hielo fundente (estado H en dicha figura), cuya temperatura es T_h = 273,15 K.

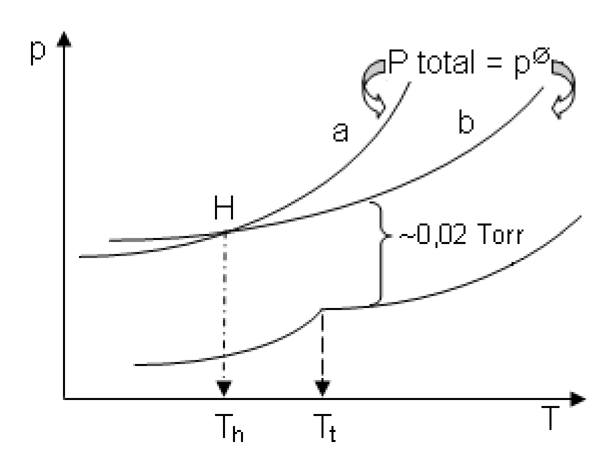


Fig. 10.14: *Efecto de la presión sobre los equilibrios líquido-vapor y sólido-vapor para la sustancia agua.*

La consecuencia del aumento de la presión sobre las fases condensadas conduce a un corrimiento de las curvas de vaporización y de sublimación. En el caso del agua, el efecto se esquematiza en la Fig.10.14. Cuando sobre la fase condensada se ejerce la presión $p^{\varnothing}$, la nueva presión del vapor corresponderá al valor de esta propiedad en el estado estándar. La nueva presión de vapor en esas condiciones es mayor que el correspondiente al líquido puro (aproximadamente de un 0,08 a un 1%) y algo superior en el caso del equilibrio sólido-vapor, pues el volumen molar del agua sólida es mayor que la del agua líquida. El efecto final resultante de aplicar la presión $p^{\varnothing}$ sobre las fases condensadas es el corrimiento del equilibrio hielo-agua líquida-vapor en el punto triple (273,16 K) a la temperatura del hielo fundente (273,15 K).

En general, debería evaluarse este cambio en términos de la fugacidad. Ya hemos visto que, $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_L}{RT} > 0$, que se reduce a las previas si se considera que $f \approx p_v$.

En el caso de líquidos distintos al agua, para los cuales $V_{m,S} < V_{m,L}$, deberá esperarse que la temperatura de un punto triple se desplace a temperaturas $T > T_t$.

10.10.1 Cálculo del segundo coeficiente del virial de gases a partir de medias de presión de vapor

En el estudio del equilibrio líquido vapor, se aplicó la ecuación de Clausius-

Clapeyron (Ec. 10.71) obtenida a partir de las aproximaciones realizadas en la Ec. 10.70.

Sin embargo, es posible realizar otro análisis sobre la Ec. 10.70, $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T.\Delta V_m}$.

En efecto, la Ec. 10.70 puede reescribirse como

$$\Delta V_m \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T} \quad \Rightarrow V_m(1 - \frac{\overline{V_L}}{\overline{V_V}}).\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T}$$

Introduciendo la definición del factor de compresibilidad Z,

$$\frac{Z \cdot RT}{p}(1 - \frac{\overline{V_L}}{\overline{V_V}}).\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T} \quad \Rightarrow \quad Z \cdot RT(1 - \frac{\overline{V_L}}{\overline{V_V}}).\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T} \quad \Rightarrow Z = \frac{\Delta H_m}{RT^2\left(1 - \frac{\overline{V_L}}{\overline{V_V}}\right)\frac{d\ln p}{dT}}$$

Escribiendo Z= $1+B_v/V_m+$..., se deduce

$$1 + \frac{B_V}{V_m} + ... = 1 + B_p \cdot p + ... = \frac{\Delta H_m}{RT^2\left(1 - \frac{\overline{V_L}}{\overline{V_V}}\right)\frac{d\ln p}{dT}}$$

Esta ecuación, aunque es un tratamiento aproximado, puede emplearse para evaluar los coeficientes del virial de gases que por sus características químicas sus propiedades p-V-T no pueden evaluarse de manera sencilla.

10.11 Regla de las Fases de Gibbs

En un sistema constituido por varias especies químicas distribuidas en distintas fases se establecen algunas restricciones que determinan que no es necesario definir:

✓ todas las especies para especificar la composición de todas las fases en equilibrio. Esta limitación conduce a definir claramente el concepto de componente,

✓ todas las variables intensivas para definir el estado de equilibrio del sistema. Esta consideración conduce a definir el concepto de "número de grados de libertad".

El equilibrio de fases puede ser analizado en el marco de la regla de las fases deducida por Gibbs.

10.11.1 Regla de las fases

Esta regla establece **cuántas variables intensivas** (llamados grados de libertad F) son necesarias especificar para describir un sistema en equilibrio conformado por varias fases (P) y componentes (C). Si, además de las variables de composición (fracción molar, concentraciones molares o molales), para describir el estado de equilibrio se requieren la presión y la temperatura (es decir, campos eléctricos, magnéticos, etc. se excluyen como magnitudes que puedan afectar este equilibrio), la regla de las fases de Gibbs establece:

$$F = C - P + 2$$

El número de fases surge de la observación sobre el sistema, pero la variable que presenta mayor dificultad es conocer exactamente el número de componentes C. Este número es ***el que se requiere para determinar la composición de todas las fases en equilibrio*.** El número de componentes puede ser igual o menor que el número de sustancias (especies químicas) presentes en el sistema. Esto se discute más adelante. Por ahora diremos que C puede ser 1, 2, 3 etc.

La regla enunciada, así escrita vale para un sistema cerrado, donde se dan las condiciones para que todas las fases se encuentren en equilibrio. Habrá ejemplos donde no se cumple esta condición, y el número de fases que se tendrá en cuenta no incluye la fase vapor. La regla, al eliminar una fase posible en el análisis se puede escribir de la siguiente forma:

$$F = C - P + 1$$

Esto está asociado con el pequeño efecto que tiene la presión total sobre las fases condensadas. El número de grados de libertad totales no cambia.

✓ ***Número máximo de grados de libertad ($F_{máx}$):***

El número de grados de libertad es máximo cuando el número de fases es mínimo (es decir P =1).

Luego, **$F_{máx} = C + 1$.**

Nro. de componentes C	1	2	3	C
$F_{máx}$	**2**	**3**	**4**	**C + 1**

✓ ***Número máximo de fases ($P_{máx}$).***

Se observa cuando el número de grados de libertad es cero.

Luego $P_{máx}$ = C +2,

Nro. de componentes C	1	2	3	C
$P_{máx}$	**3**	**4**	**5**	**C + 2**

El número de grados de libertad y el tamaño relativo de las fases en equilibrio

Debe tenerse presente que en el caso de que exista un equilibrio heterogéneo, el estado de equilibrio **no depende** de las cantidades relativas de fases presentes.

Diremos que en este equilibrio es independiente de los tamaños relativos de las fases**.** Esta consideración implica que si se agregan o retiran moles de las distintas fases ***sin cambiar la temperatura y/o la presión*****,** entonces el número de grados de libertad no se altera**.**

10.11.2 Cálculo del número de componentes

Este es el aspecto más complejo asociado con la aplicación de la regla de las fases y ***por este motivo suele ser un problema en sí mismo*****.** Es relativamente fácil de evaluar en sistemas no muy complejos.

Si N es el número de constituyentes o especies químicas y las mismas *no están vinculadas* por ningún proceso químico o relación de conservación de masa, carga, etc**.,** entonces el número de componentes C = N.

Por otro lado, si existe *alguna reacción química que vincula* varias de esas especies, entonces C < N.

Tal como se indicara previamente**,** *el número de componentes puede definirse como el mínimo número de especies químicas independientes, cuyas concentraciones son necesarias enumerar para caracterizar la composición de cada fase del sistema en el equilibrio***.** Si entre las N especies químicas existen *r* relaciones vinculantes, entonces **C = N - *r***.

Estas relaciones vinculantes pueden ser, por ejemplo entre otros:

✓ ***Equilibrios químicos***

✓ ***Relaciones estequiométricas***. *Este tipo de vínculo solamente debe tenerse en cuenta cuando las especies en cuestión están en la misma fase.*

Por ejemplo, en el caso de la descomposición del $CaCO_3$(s), a partir de esta especie, se establece el equilibrio químico y desde el punto de vista de la estequiometría de la reacción, se generan igual cantidad de moles de CaO(s) y CO_2(g).

Sin embargo, ambas especies al estar en fases diferentes, la igualdad en el número de moles, ***no es una relación vinculante****.*

Además, si se retiran o agregan moles de CaO(s) y/o $CaCO_3$(s) y/o CO_2(g) sin cambiar la presión y la temperatura, el estado de equilibrio no se altera. Esto hecho está relacionado con la afirmación que en un sistema de varias fases en equilibrio, el estado de equilibrio es independiente de sus tamaños relativos.

✓ Relaciones derivadas del balance de cargas (principio de electroneutralidad) y/o masas.

10.11.3 Ejemplos de cálculo del número de componentes

Ejemplo 1:

Descomposición del $CaCO_3$(s):

Considere el sistema formado a partir de la descomposición parcial de $CaCO_3$(s) en CaO(s) y CO_2 (g). Entre estas especies puede establecerse el equilibrio:

$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$. T y p constantes

Este es un sistema con N=3 especies químicas vinculadas entre sí por este equilibrio.

Si inicialmente agregó n_0 moles de $CaCO_3$(s) y se descompusieron n moles de éstos, en el equilibrio se tendrá la siguiente situación

$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$. T y p constantes

$n_0 - n$ n n

Analizando este sistema, podemos observar que

✓ la única relación de vínculo es la constante de equilibrio K

- ✓ se formaron iguales cantidades de moles de productos. Sin embargo, ***éstos están en distintas fases***, esta igualdad no constituye una relación de vínculo. En otras palabras, la presión de sublimación del CaO(s) (de ser posible de medirla) es diferente a la presión del CO_2(g) formado.
- ✓ el número de restricciones *r = 1,*
- ✓ *el número de componentes* C = N-*r = 3-1 = 2*

¿Qué ocurre si se prepara el sistema con cantidades arbitrarias de cada especie a la misma temperatura y presión, o se agrega o retiran sustancias a la misma temperatura y presión*?*

- ✓ En este sistema no hay cambios.
- ✓ No se altera el equilibrio ni químico ni de fases**,** pues las relaciones estequiométricas de productos -como es este caso- no se establecen en la misma fase. Esto es, está de acuerdo con que el equilibrio de fases es independiente de los tamaños relativos de fases en iguales condiciones de p y T.
- ✓ En cuanto al equilibrio químico, éste no se ve alterado, pues la presión del CO_2(g) no se ha modificado y los parámetros (que se asociarán con sus potenciales químicos) de los sólidos tampoco, al ser la temperatura y la presión constantes.
- ✓ Finalmente, obsérvese que el número de componentes en el ejemplo anterior es independiente de la forma en que se prepare el sistema.

Ejemplo 2:

Descomposición térmica a p constante del $CaSO_4$(s).

$$\mathbf{CaSO_4(s) \rightleftarrows CaO(s) + SO_2(g) + 1/2\ O_2(g)}$$

En este caso tenemos dos situaciones diferentes:

Sistema a: partiendo de n_0 moles de reactivo y permitiendo que se alcance el equilibrio a una cierta temperatura y presión. La inspección de las relaciones estequiométricas nos muestra que si n es el número de moles de reactivo que se descompone, entonces en el equilibrio

$CaSO_4$(s) ⟷	CaO(s) +	SO_2(g) +	½ O_2(g)	T y p constantes
$\mathbf{n_0}$ – n	n	n	½ n	

En este caso, además de la constante de equilibrio K, existe una relación definida entre las presiones parciales de los productos gaseosos $p_{O2} = ½\ p_{SO2}$.

No existen relaciones adicionales, y las que pueden considerarse entre los productos gaseosos y sólidos, éstas no son válidas para el cálculo del **número** de componentes. **Luego *R* = 2**

En este caso**, C = 4- 2 = 2**

Sistema b: partiendo de cantidades arbitrarias de moles de reactivo y productos, permitiendo que se alcance el equilibrio a una cierta temperatura y presión. Luego**,**

$$CaSO_4(s) \rightleftarrows CaO(s) + SO_2(g) + ½\ O_2(g) \qquad \text{T y p constantes}$$

$$n_1 \qquad n_2 \qquad n_3 \qquad n_4$$

En este caso, la constante de equilibrio K, es la única relación que puede considerarse, pues no existe ninguna relación entre n_3 y n_4 que las vincule directamente, a diferencia de lo observado en el caso 1. Luego ***R* = 1**

En este caso**, C = 4 - 1 = 3**

Una conclusión importante que surge de este análisis es que el número de componentes puede depender de la forma en que se prepare el sistema. *Para ello consideremos el siguiente sistema:*

$$NH_4Cl(g) \rightleftarrows HCl(g) + NH_3(g)$$

Si se parte del reactivo, entonces además de la constante de equilibrio, puede establecerse una relación de presiones parciales entre los productos (están en la misma fase). Por lo tanto, *R* = 2, y el número de componentes C = 3 - 2 =1.

Por el contrario, si se parte de cantidades arbitrarias de reactivos y productos, la única relación que se mantiene es la constante de equilibrio, y ***R* = 1**. Luego, el número de componentes **C = 3-1 = 2**.

Este ejemplo muestra que el número de componentes puede depender de la forma en que se prepare el sistema.

Ejemplo 3:

Descomposición parcial del pentacloruro de fósforo PCl_5(g) en PCl_3(g) y Cl_2(g)

$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Analizaremos dos situaciones posibles.

Situación a: Consideremos n_0 como el número de moles iniciales de reactivo que entran en reacción. Cuando a una presión y temperatura definida se alcanza el equilibrio, entonces se han descompuesto ***n*** moles del reactivo. Si se tienen en cuenta las presiones y se supone comportamiento ideal del vapor

$PCl_5(g)$	$\rightleftarrows$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
n_0-n		n		n
p_{PCl5}		p_{PCl3}		p_{Cl2}

La constante de equilibrio es una relación de vínculo. Además al prepararse a partir de PCl_5(g), las presiones parciales de los productos son iguales, $p_{PCl_3} = p_{Cl_2}$. Luego, el número de componentes se calcula como C=3-2=1.

Situación b: Preparemos el sistema a partir de cantidades arbitrarias de reactivos y productos a la misma presión y temperatura.

En este caso, la única relación que vale es la constante de equilibrio Kp, pues la relación estequiométrica no se cumple. Entonces C=3-1=2.

Estos ejemplos muestran que el número de componentes depende de la forma en que se prepare este sistema.

Ejemplo 4:

Solución constituida por las especies H_2O, Na^+, H^+, OH^- y Cl^-.

Evaluar el número de componentes C para el caso de que la solución se prepare por:

Caso a: disolución de NaCl en agua. En este ejemplo, la sal se disuelve completamente en agua.

El número de especies son 5, a saber, H_2O, Na^+, H^+, OH^- y Cl^-. Sin embargo, existen tres relaciones que vinculan estas especies, la constante de

autoprotólisis del agua, Kw, la condición de electroneutralidad, $[Na^+]+[H^+] = [OH^-]+ [Cl^-]$, y la relación $[Na^+] = [Cl^-]$, pues se disuelve la sal NaCl que aporta cantidades iguales de cationes y de aniones. Luego

C=5-3=2

Caso b: por agregado de cantidades arbitrarias de soluciones acuosas HCl y de NaOH.

El número de especies se mantiene como en el *caso a*, las relaciones vinculantes ahora son la constante de autoprotólisis del agua, Kw, y la condición de electroneutralidad, $[Na^+]+[H^+] = [OH^-]+[Cl^-]$. Por lo tanto, C=5-2=3.

Puede apreciarse que C se incrementa al ser preparada por disolución de la sal o por mezclas de cantidades arbitrarias de soluciones de HCl y de NaOH.

¿Por qué el número de componentes C se define como el mínimo número de especies químicas independientes, cuyas concentraciones "son necesarias enumerar para caracterizar la composición de cada fase del sistema en el equilibrio"?

Consideremos nuevamente el equilibrio que involucra a las especies PCl_5(g), PCl_3(g) y Cl_2(g).

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales (K_p) de estas especies *(suponiendo comportamiento ideal de los gases)* puede evaluarse (estimarse) a partir del conocimiento

$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \text{a p y T}$$

$$p_{PCl_5} \qquad\qquad p_{PCl_3} \qquad p_{Cl_2}$$

Donde p_1, p_2 y p_3 de las especies gaseosas son las "presiones parciales" supuesto el comportamiento ideal. Así,

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} p_{Cl_2}}{p_{PCl5}} \quad \text{y} \quad p_{PCl_3} = p_{Cl_2}$$

La constante de equilibrio se puede reescribir para estas condiciones como

$K_p = \frac{(p_{PCl_3})^2}{p_{PCl_5}} = \frac{(p_{Cl_2})^2}{p_{PCl_5}}$. Cada una de estas presiones está normalizada por la presión en el estado estándar $p^{\varnothing}$ que siempre es unitaria, y por esta razón no se incluye explícitamente.

Luego, si se conoce la presión parcial (digamos p_{Cl2}), o la concentración de una de las especies será posible conocer la composición total del sistema.

Basta con conocer la presión parcial de uno de los gases (y como $p_k = \frac{n_k}{V} RT = c_k RT$, para cada k componente de la mezcla gaseosa. Aquí c_k = n_k/V indica la concentración en unidades de moles por litro por ejemplo), *para conocer la composición total del sistema*.

El análisis previo se basó en admitir la ley de Dalton en la mezcla, pero en sistemas reales, el concepto de presión parcial ya no es correcto.

Si se hubiese partido de cantidades arbitrarias de cada especie, $p_{PCl_3} \neq p_{Cl_2}$, en consecuencia, $K_p = \frac{p_{PCl_3} p_{Cl_2}}{p_{PCl5}}$, se requieren dos presiones (o concentraciones) para determinar la de la tercera especie. El número de componentes es 2.

En el caso del $CaCO_3$(s) en equilibrio con CaO(s) y CO_2(g), aun suponiendo comportamiento ideal del CO_2, no podemos definir una K_p para este sistema como en el caso anterior. Sí existe una constante de equilibrio K, que involucra a todas estas especies. Puede demostrarse o hallarse una constante de equilibrio que involucra las presiones de sublimación de los sólidos y la del CO_2(g), pero la presión de sublimación del CaO es mucho menor que la de CO_2 que se genera (aún cuando sean iguales los moles resultantes de la descomposición del reactivo). Para este caso, sería necesario conocer la presión parcial de CO_2 y al menos una de las presiones de sublimación de las especies sólidas. Como la presión de sublimación es independiente del tamaño de las fases a temperatura constante, incorporar o retirar sólidos no afecta este valor y por lo tanto el equilibrio no se altera.

10.11.4 Reglas de Planck para el cálculo del número de componentes

Existe un conjunto de reglas, conocidas bajo el nombre de "*reglas de Planck*", que permiten determinar C cuando **R** ≠ 0 para cantidades arbitrarias y desconocidas de especies. *Estas reglas dan el máximo número de componentes que deben enumerarse para conocer la composición de todas las fases en equilibrio*.

Uno de estos criterios establece que *"para un sistema constituido por P fases y cantidades arbitrarias y desconocidas de constituyentes, el número de componentes es el número de moles de átomos y / o especies cuyas masas es necesario conocer para calcular la masa de los constituyentes restantes"*.

Como ejemplificación considere el sistema formado por n_1 moles de $CaCO_3$(s), n_2 moles de CaO(s) y n_3 moles de CO_2 (g). Entre estas especies puede establecerse el equilibrio:

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g).$$

Como entre estas especies existe una condición de equilibrio que las vincula, la regla o criterio de Planck enunciado nos dice que si n_C, n_O y n_{Ca} son los moles de los átomos de carbono, oxígeno y calcio presentes en las distintas sustancias, entonces:

$n_C = n_1 + n_3$ $\qquad$ $n_O = 3n_1 + n_2 + 2n_3$ $\qquad$ $n_{Ca} = n_1 + n_2$

De estas relaciones, puede obtenerse $n_O = 2n_C + n_{Ca}$. Por lo tanto, conociendo los moles de calcio y de carbono en el sistema puede determinarse el número de moles de oxígeno y su masa. El número de componentes es C = 2.

10.12 Condición general de equilibrio de componentes en distintas fases. Deducción de la regla de las fases

Para un sistema homogéneo, sabemos que $G = \sum_{k=1} n_k \mu_k$ a p y T constantes. La situación para un sistema heterogéneo es relativamente más compleja, ya que en cada fase (homogénea) existe una relación similar a la indicada.

Supongamos que el sistema está constituido por P fases y N constituyentes o

especies químicas. Entonces en cada una de estas fases tendremos que tener presentes moles de cada constituyente y en cada fase tendremos que considerar los potenciales químicos correspondientes a cada uno de estos constituyentes.

Esta información se presenta en la siguiente Tabla 10.15.

Tabla 10.15: *Esquema de distribución de especies en distintas fases y la energía libre asociada a cada una de ellas.*

Fase	Número de moles totales en cada fase	Distribución de los moles de cada especie	Energía libre de la fase
1	$n_1 =$	$n_1^{(1)} + n_2^{(1)} + n_3^{(1)} +..+ n_N^{(1)}$	$G_1 = \sum n_k^{(1)}\mu_k^{(1)}$
2	$n_2 =$	$n_1^{(2)} + n_2^{(2)} + n_3^{(2)} +..+ n_N^{(2)}$	$G_2 = \sum n_k^{(2)}\mu_k^{(2)}$
.	.	. . . .	....
.	.	. . . .	...
P	$n_P =$	$n_1^{(P)} + n_2^{(P)} + n_3^{(P)} +..+ n_N^{(P)}$	$G_P = \sum n_k^{(3)}\mu_k^{(3)}$

Debemos tener en cuenta los siguientes hechos:

✓ El número de moles totales de cada especie es la suma de los moles presentes en cada fase. Así, para el k-ésimo constituyente,

✓ La energía libre total del sistema G es la suma de las energías libres de cada una de las fases, a saber

$$G = G_1 + G_2 + ... + G_P = \sum_{m=1}^{P} G_m \qquad \textbf{10.83}$$

✓ Cualquier cambio en la energía libre total dG se debe traducir en cambios en las energías libres de cada una de las fases, a saber:

$$dG = dG_1 + dG_2 + ... + dG_P = \sum_{m=1}^{P} dG_m \qquad \textbf{10.84}$$

✓ En el equilibrio, la energía libre debe ser mínima, de manera que $dG_{T,p} = 0$,

✓ La condición previa implica que si en una fase el número de moles aumenta en $dn_k^{(m)}$, entonces en otra o por contribución de otras fases, el número de

moles de esta especie debe disminuir en la misma extensión, pues la composición total de equilibrio no debe variar para la especie k.

✓ Como $n(k) = n_k^1 + n_k^2 + n_k^3 + .. + n_k^p = \sum_{m=1}^{P} n_k^m$, la condición de mínimo impuesta sobre G *exige* que el número de moles totales de cada especie no varíe.

✓ La búsqueda de las condiciones que determinan que G sea mínima con la restricción en el número de moles de cada constituyente, puede realizarse con el apoyo de la técnica de multiplicadores indeterminados de Lagrange.

✓ Esta técnica establece que deben existir multiplicadores λ para cada constituyente (λ_1, λ_2, λ_3, …..λ_N) de manera que

$$dG + \lambda_1 dn(1) + \lambda_2 dn(2) + .. + \lambda_N dn(N) = 0 \qquad \textbf{10.85}$$

En las condiciones de p y T constantes, con dG = dG_1 + dG_2 + ….+ dG_P, se debe escribir

$$dG_1 = \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} + \mu_3^{(1)} dn_2^{(1)} + .. + \mu_N^{(1)} dn_N^{(1)} = \sum_{k=1}^{N} \mu_k^{(1)} dn_k^{(1)}$$

$$dG_2 = \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \mu_2^{(2)} dn_2^{(2)} + \mu_3^{(2)} dn_3^{(2)} + .. + \mu_N^{(2)} dn_N^{(2)} = \sum_{k=1}^{N} \mu_k^{(2)} dn_k^{(2)} \qquad \textbf{10.86}$$

………………………………

$$dG_P = \mu_1^{(P)} dn_1^{(P)} + \mu_2^{(P)} dn_2^{(P)} + \mu_3^{(P)} dn_3^{(P)} + .. + \mu_N^{(P)} dn_N^{(P)} = \sum_{k=1}^{N} \mu_k^{(P)} dn_k^{(P)}$$

✓ Introduciéndolos en la condición de mínimo y reordenando tomando los factores comunes, se obtiene el siguiente grupo de relaciones que describe la combinación lineal en términos de los multiplicadores indeterminados de Lagrange,

$$\begin{aligned} &\left[\mu_1^{(1)} + \lambda_1\right] dn_1^{(1)} + \left[\mu_2^{(1)} + \lambda_2\right] dn_2^{(1)} + .. + \left[\mu_N^{(1)} + \lambda_N\right] dn_N^{(1)} + \\ &\left[\mu_1^{(2)} + \lambda_1\right] dn_1^{(2)} + \left[\mu_2^{(2)} + \lambda_2\right] dn_2^{(2)} + .. + \left[\mu_N^{(2)} + \lambda_N\right] dn_N^{(2)} + ... \\ &\left[\mu_1^{(P)} + \lambda_1\right] dn_1^{(P)} + \left[\mu_2^{(P)} + \lambda_2\right] dn_2^{(P)} + .. + \left[\mu_N^{(P)} + \lambda_N\right] dn_N^{(P)} = 0 \end{aligned} \qquad \textbf{10.87}$$

✓ *Esta condición se cumple si son nulos los coeficientes* que afectan los cambios en los moles de cada constituyente en el sistema (que son distintos de ceros). Por lo tanto se debe cumplir para cada constituyente en el sistema de

fases en equilibrio:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = .. = \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = .. = \mu_2^{(P)} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \mu_N^{(1)} &= \mu_N^{(2)} = \mu_N^{(3)} = .. = \mu_N^{(P)} \end{aligned} \qquad \mathbf{10.88}$$

Luego, en un sistema en equilibrio, los potenciales químicos de cada constituyente en cada fase es el mismo.

Esta condición la hallamos para el caso de un sistema de un único componente. Ahora se puede tratar este aspecto en forma general.

- ✓ Para una sustancia pura en dos fases

$$dG_{T,p} = \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)}$$

Al transferir moles de una fase a la otra se debe cumplir $dn_1^{(1)} = -dn_1^{(2)}$. Luego se cumple:

$$dG_{T,p} = [\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] dn_1^{(1)}$$

- ✓ Si $\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)}$, entonces para que la energía libre disminuya, $dn_1^{(1)} < 0$, lo que permite que el sistema alcance el equilibrio y en ese caso, $dG_{T,p} = 0$
- ✓ Si la temperatura de las fases son distintas debe existir flujo de materia hasta que se alcance el equilibrio térmico y $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$.
- ✓ Si las presiones en las fases son distintas, el flujo cesa cuando se haya alcanzado el equilibrio mecánico.

10.12.1 Deducción de la regla de las fases

Como se indicara anteriormente, entre P, C y F existe una relación vinculante que es la que conocemos como regla de las fases de Gibbs.

Ya vimos que cuando existe algún tipo de relación entre las especies, conviene hablar del número de componentes C. Por este motivo, reemplazaremos C por N en la relación de la igualdad de los potenciales químicos (Ec. 10.88).

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = .. = \mu_1^{(P)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = .. = \mu_2^{(P)}$$

....

$$\mu_C^{(1)} = \mu_C^{(2)} = \mu_C^{(3)} = .. = \mu_C^{(P)}$$

Además sabemos que la energía libre en una fase m cualquiera de las que conforman el sistema debe cumplirse:

$$G_m = \sum n_k^{(m)} \mu_k^{(m)}$$

Si se expresa esta energía libre por mol de fase (para lo que debe dividirse por el número total de moles en esa fase:

$$G_m/n = \sum x_k^{(m)} \mu_k^{(m)}$$

Y en cada fase se cumple que

$$\sum x_k^{(m)} = 1$$

Si se analizan estas relaciones podemos observar

- ✓ Que en cada fase existen (C-1) variables de composición. Esto surge de la ecuación $\sum x_k^{(m)} = 1$, que nos dice que al menos una de las concentraciones de los componentes puede expresarse en término de los C-1 restantes. Por lo tanto el número total de variables de composición es **P(C-1)**.
- ✓ Para el componente k-ésimo, el conocimiento de su potencial químico en una fase cualquiera determina se conozcan su valores en las (P-1) fases restantes. Por lo tanto, el número de potenciales químicos que conocemos o son dependientes, es el resultado de multiplicar aquéllos que conocemos por el número de componentes, es decir, **C·(P-1)**
- ✓ Luego, en un sistema en equilibrio, ***el número de variables de composición independiente*** resulta ser

P(C-1) - C(P-1) = C-P

- ✓ Sin embargo, el número de fases depende también de otras variables que no son de composición, tal como la temperatura, la presión, campos eléctricos, campos magnéticos, etc. Estas variables **son intensivas** y su número **(r)** varía de sistema a sistema.

✓ El número de variables intensivas que es necesario especificar para determinar o caracterizar un sistema de fases en equilibrio es la suma de las variables de composición (C-P) y las r variables adicionales. A esta suma se la llama el número de grados de libertad **F** del sistema:

$$\mathbf{F = C - P + r} \qquad \mathbf{10.89}$$

A esta relación la conocemos como la regla de las fases de Gibbs.

En ausencia de campos eléctricos, magnéticos, gravitatorios, etc., y cuando nos restringimos a variaciones de presión y temperatura (además de las de composición), se cumple que **r = 2**. En estas condiciones, la regla de las fases se escribe con

$$\mathbf{F = C - P + 2} \qquad \mathbf{10.90}$$

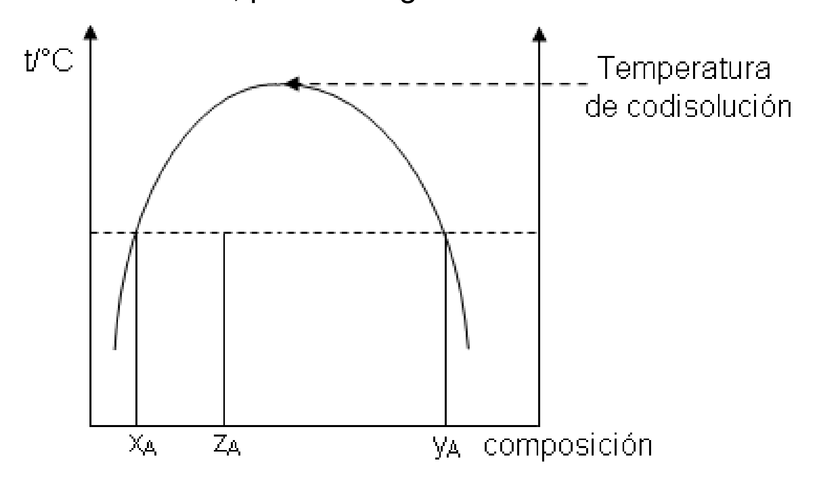
10.12.2 Regla de la palanca

Esta regla permite calcular la cantidad de fases (en moles y/o en gramos) presentes en un sistema de fases en equilibrio.

Considere el diagrama de fases de dos líquidos parcialmente miscibles, tal como estudiará en el caso del sistema fenol-agua (este sistema es de interés práctico, pues en la separación de proteínas en el proceso de aislar DNA se emplea fenol, y en este caso, saber cuánto de cada fase se tendrá en equilibrio es importante, como la razón de la temperatura de trabajo).

El diagrama temperatura composición se muestra en el siguiente esquema gráfico. La escala de composición puede ser en fracción molar o en porcentaje en peso (digamos, w gramos de fenol cada 100 gramos de sistema).

Analizaremos ambos casos, pero el diagrama será único.



Se prepara una solución a partir de n_A y n_B moles de los componentes, y lleva a una temperatura donde las composiciones de las fases conjugadas son x_A e y_A respectivamente, y sean w^I y w^{II} las cantidades de moles (o de gramos de cada fase). Sea z_A la composición total del sistema definida como $z_A = n_A/(n_A+n_B)$.

En el equilibrio, los moles de A y de B se distribuyen entre las dos fases. Llamando n_A^I y n_A^{II} a los moles de A que se distribuyen entre las dos fases, y de manera similar n_B^I y n_B^{II} a los moles de B, debe verificarse que

$$w^I = n_A^I + n_B^I$$

$$w^{II} = n_A^{II} + n_B^{II}$$

$$n_A = n_A^I + n_A^{II} \quad \textit{y de manera similar } n_B = n_B^I + n_B^{II}$$

$$w = w^I + w^{II}$$

Las composiciones x e y son ahora (expresadas en el componente A)

$$x = \frac{n_A^I}{w_A^I} \qquad y = \frac{n_A^{II}}{w_A^{II}}$$

Obsérvese que,

$$n_A = n_A^I + n_A^{II} = x.w^I + y.w^{II}$$

Además,

$n_A = z.w = z.(w^I + w^{II})$

De las dos últimas expresiones

$$z.(w^I + w^{II}) = x.w^I + y.w^{II}$$

Reordenando los términos, se obtiene la expresión conocida como la regla de la palanca.

$$(z-x).w^I = (y-z).w^{II}$$

Luego

$$\frac{w^I}{w^{II}} = \frac{y-z}{z-x} \qquad \textbf{10.91}$$

Esta relación permite calcular la cantidad de moles totales de cada fase en equilibrio.

En el caso de trabajar sobre una escala de porcentajes de peso en peso, w = 100 g, con las composiciones x, y, z en peso de fenol cada 100 gramos de cada fase. El análisis es equivalente, pero ahora, la relación w^I/w^{II} expresa la relación de la cantidad de gramos de cada una de las fases.

Ejemplo de aplicación

Ejemplo 1:

Se prepara una mezcla de 70 moles de benceno y 30 moles de acetona y se calienta hasta 70℃, donde se alcanza el equilibrio líquido-vapor. Las composiciones de las fases líquida y vapor son (en fracción molar de acetona) x = 0,140 e y = 0,440 respectivamente. Calcular el número de moles totales de fase líquida y fase vapor.

Aplicando la regla de la palanca, y considerando que w = 100, se tiene que z = 30/100 = 0.3; luego,

$$\frac{w_{vapor}}{w_{líquido}} = \frac{0,30-0,14}{0,44-0,30} = 1,143$$

$$w = w_{vapor} + w_{líquido}$$

$$100 = 1.143.w_{líquido} + w_{líquido} = 2.143.\ w_{líquido}$$

Por lo tanto,

$w_{líquido}$ = 46,7 moles totales de la fase líquida

w_{vapor} = 53,3 moles totales de la fase vapor

Ejemplo 2:

Para el sistema fenol-agua a 50℃, se conoce que la s composiciones de cada fase expresadas en peso de fenol cada 100 g de sistema, son

Fase I: 11,6 g% en fenol

Fase II: 62,6 g% en fenol

Si a temperatura ambiente se pesan 4 g de fenol y 6 g de agua y se calientan hasta 50℃, evaluar los gramos de cada fase en equi librio y el número de moles de fenol en cada una de ellas (M = 90).

Aplicando la regla de la palanca, con w = 10 g, se debe cumplir que z = 4/10 = 0.4

$$\frac{w^{I}}{w^{II}} = \frac{0,626-0,4}{0,4-0,116} = 0,796$$

Luego, considerando que $w = w^{I} + w^{II}$, se obtiene

w^{II} = 10/1,796 = 5,568 g totales de la fase rica en fenol

w^I= 4,432 g de totales de la fase rica en agua.

Para evaluar el número de moles de fenol en cada fase, debe recordarse que

$$x = \frac{w^I_{fenol}}{w^I} \qquad y = \frac{w^{II}_{fenol}}{w^{II}}$$

Además, el número de moles de fenol en cada fase se calcula como $\frac{w_{fenol}}{M_{fenol}}$.

La masa de fenol en cada fase será

w_{fenol}^I = 0,116×4.432 = 0,514 g de fenol. El número de moles n_{fenol}^I = 0,514/90 = 5,7×10^{-3}.

w_{fenol}^{II} = 0,626×5,568 = 3,486 g de fenol. El número de moles n_{fenol}^{II} = 3,486/90 = 3,87×10^{-2}

La suma n_{fenol}^I + n_{fenol}^{II} debe coincidir con el número de moles totales de fenol en el sistema (4/90=4.44×10^{-2}).

10.12.3 Equilibrios de fase en sistemas sencillos

La regla de las fases establece que F + P = C + 2. Cuando el número mínimo de grados de libertad es cero, el número máximo de fases $P_{máx}$= C + 2. Si el sistema es de dos componentes independientes resulta $P_{máx}$ = 4. Por otra parte $P_{mín}$ = 1, con lo que resulta $F_{máx}$ = 3. La representación de su comportamiento debe hacerse entonces en un sistema de tres ejes coordenados que pueden corresponder respectivamente a presión, temperatura y composición.

Si una de las variables anteriores se mantiene constante, se simplifica la representación que puede hacerse entonces en el plano. Por ejemplo T = f(c) a presión constante o p = f(c) a temperatura constante o p = f(T) a concentración constante.

De acuerdo a la regla de las fases, un líquido puro A en contacto con su vapor constituye un sistema univariante. Sin embargo, si se agrega una cantidad pequeña de una segunda sustancia B, capaz de disolverse en la primera, dará lugar a la formación de un sistema bivariante, pues el número de componentes es 2 y el número de fases también (la solución líquida homogénea y el vapor en equilibrio con ella). A temperatura constante, la presión del sistema es una función de la composición.

Si el segundo componente es un líquido parcialmente soluble en el mismo y se agrega en cantidades crecientes, la solución resultante permanecerá homogénea y su composición y presión se modificarán continuamente hasta que la concentración alcance un valor definido a partir del cual la sustancia no continuará disolviéndose y esto dará lugar a la formación de dos fases líquidas. Dado que en el sistema, a partir de ese momento, hay tres fases presentes - dos líquidos y un vapor- el sistema pasa de bivariante a univariante. A una temperatura dada, la concentración de los componentes en las dos fases líquidas, como así también la presión de vapor, tendrán valores definidos. Las dos fases líquidas pueden ser consideradas, la una como una solución del componente A en el componente B y la otra como solución del componente B en el componente A.

Si la temperatura se mantiene constante, el sistema constituido por dos fases líquidas tiene una presión de vapor definida, y el agregado de uno de los componentes modificará solamente las cantidades relativas de las fases líquidas presentes. Cuando la temperatura cambia, la composición de las dos soluciones también lo hace, y este hecho dará lugar a la obtención de dos curvas de solubilidad, una mostrando la solubilidad del componente A en el B y la otra del B en el A. Dado que la formación de las soluciones está acompañada con cambios térmicos, la solubilidad puede aumentar o disminuir con el incremento de la temperatura. Las dos soluciones que a una temperatura dada coexisten en equilibrio, se denominan *soluciones conjugadas*.

10.12.4 Líquidos parcialmente miscibles

Cuando dos líquidos se ponen en contacto mutuo, tres tipos de sistemas binarios pueden ser observados experimentalmente, según el grado de miscibilidad de los líquidos considerados, a saber:

a) ambos líquidos son inmiscibles (Ej.: CS_2 y H_2O)
b) ambos líquidos son parcialmente miscibles (Ej.: fenol y agua)

c) ambos líquidos son miscibles en todas proporciones (Ej.: agua y etanol)

Cuando el fenol se agrega al agua a temperatura ambiente, se obtiene una solución homogénea de fenol en agua, hasta alcanzar una concentración de un 8%, a partir de la cual una adición posterior de fenol es causa de la formación de la segunda fase, conjugada de la primera y que consiste en una cantidad muy pequeña de agua disuelta en fenol.

Si la temperatura se eleva, se alcanza un valor al cual la segunda fase desaparece, pero por agregado posterior de soluto (fenol) a esa nueva temperatura T, se obtienen otra vez dos fases conjugadas y nuevamente será necesario aumentar la temperatura para que las fases sean miscibles. Anotando las temperaturas de miscibilidad y las cantidades de fenol agregado sobre una cantidad conocida de agua, se obtiene la curva de solubilidad de fenol en agua.

Se puede comprobar que, cuando la temperatura es mayor que 66ºC el fenol es soluble en agua en todas proporciones, mientras que por debajo de esa temperatura, existe una zona de concentración y temperatura a la cual aparecen las dos fases conjugadas. Por otro lado, se puede obtener una curva de solubilidad de agua en fenol, si se agregan cantidades conocidas de agua sobre una cantidad determinada de fenol y se miden las temperaturas a las cuales se producen las correspondientes miscibilidades de las fases conjugadas. Existe un estado, en el cual las dos curvas son comunes, es decir que la solución de fenol en agua tiene la misma composición que la solución de agua en fenol. A este punto se lo denomina *punto crítico o de codisolución* y la temperatura a la cual ocurre, se le nombra como *temperatura crítica o de codisolución*. La composición puede también denominarse concentración crítica.

Un diagrama típico se muestra en la figura 1c. En la figura 1b se muestra un ejemplo con temperatura de codisolución inferior (trietilamina y agua) y en la figura 1a, un sistema que presenta ambos tipos de temperatura (nicotina y agua).

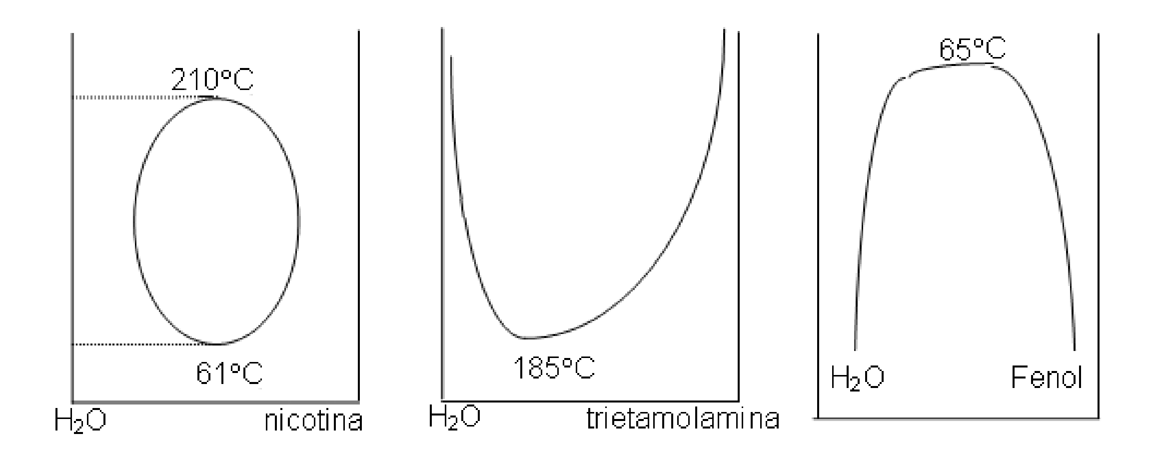


Fig. 10.15: Distintos comportamientos observados en sistemas de líquidos parcialmente miscibles.

En el punto de codisolución el sistema existe en solamente dos fases: líquido y vapor. Luego posee dos grados de libertad.

Teniendo en cuenta que la presión tiene poca influencia sobre el equilibrio de las fases líquidas conjugadas, puede prescindirse de ella como variable, *prescindiendo al mismo tiempo de la fase vapor* con lo cual no se altera el número de grados de libertad del sistema**.** *Las temperaturas de miscibilidad corresponderían en este caso a equilibrios de fases condensadas a presiones que no son las que corresponden al equilibrio con la presencia de la fase vapor.*

En la siguiente Tabla se muestran condiciones de equilibrio para el sistema Fenol-Agua. La información ha sido extraída de las International Critical Tables, vol III, pág. 389 (1928). L_I y L_{II} son los % de fenol en cada una de las fases, m indica metaestable y Q sólido B_2A, donde B es fenol.

t (ºC)	L_I	L_{II}	t (ºC)	L_I	L_{II}
1,66 m,Q	7,3	75,2	40	9,6	66,8
10 m	7,7	73,85	45	0,45	65,0
12.2 Q	7,8	73,5	50	11,8	62,6
15	7,95	73,0	55	13,8	59,2
20	8,2	72,1	60	16,8	55,1
25	8,45	71,05	65	23,9	45,8
30	8,75	69,9	66	34,0	34,0
35	9,1	68,5			

10.12.5 Aplicación de la regla de las fases al sistema cerrado y abierto: caso fenol-agua

En la Fig. 10.15 se muestra el diagrama correspondiente al sistema fenol-agua. En la región externa a la curva, el sistema consta de una fase líquida, la que puede estar en equilibrio con su vapor (sistema cerrado) o abierto a la atmósfera. Dentro de la región encerrada por la curva, existen dos fases conjugadas con su vapor (sistema cerrado) o no, dependiendo de las condiciones de trabajo. La aplicación de la regla de las fases para el sistema cerrado se muestra a la izquierda del diagrama. Para el sistema abierto se ejemplifica a la derecha del diagrama.

En el sistema abierto, se tiene en cuenta que la presión total tiene poco efecto sobre el vapor y las fases condensadas, y por lo tanto no se tiene en cuenta en la aplicación de la regla de las fases, resultando equivalente escribirla como $F = C - P + 1$. El resultado final no altera el número de grados de libertad del sistema.

En el sistema cerrado, cuando se tienen dos fases líquidas conjugadas y el vapor, la presión de vapor de cada componente es la misma sobre cada solución. Esto se debe a que el potencial químico de un componente en cada fase debe ser el mismo, y por consiguiente la presión del vapor. Además, el equilibrio de fases no depende del tamaño relativo de las mismas.

En la Fig. 10.17 se muestra la variación de la composición de fenol en la fase gaseosa a distintas temperaturas en el sistema cerrado. Debe observarse que en la región donde existen en equilibrio las dos fases líquidas parcialmente miscibles y el vapor, la composición de esta última no cambia con la composición total a temperatura constante, mientras que fuera de la misma, la presión de vapor debe variar con la composición total a la misma temperatura. A la temperatura de codisolución (68,5°C) la presión de vapor total medida es de 220 Torr y la composición de las fases conjugadas es de 33,5 % peso en peso de fenol en agua.

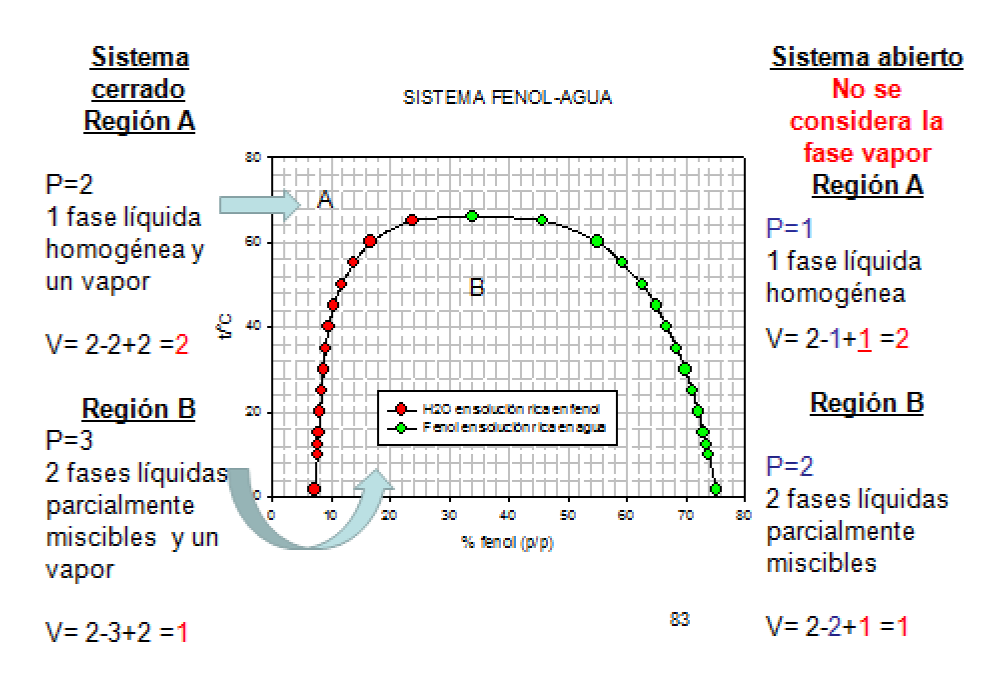


Fig. 10.16: *Aplicación de la regla de las fases para el sistema fenol-agua considerando el sistema cerrado y abierto a la atmósfera donde no se tiene en cuenta el vapor en el análisis.*

Cuando la temperatura es superior a la de codisolución, la composición del vapor se incrementa regularmente con el incremento de fenol en la solución.

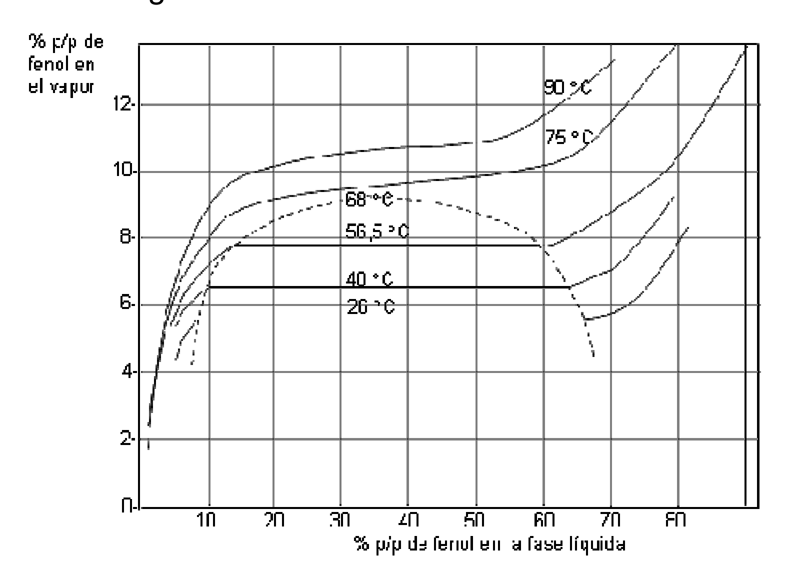


Fig. 10.17: *Variación de la composición de la fase gaseosa en función de la composición de fenol en la fase líquida. La composición se expresa en gramos de fenol cada 100 g de solución.*

10.12.6 Equilibrio líquido-vapor en sistemas de líquidos miscibles

En el estudio de mezclas de dos líquidos miscibles, el equilibrio entre una fase líquida y su vapor, se puede representar en diagramas de fase de dos tipos **(1)**

a T constante, se estudia la variación de la presión total del vapor con la composición del sistema **(2)** a presión constante, la variación de la temperatura de ebullición del líquido con la composición del sistema como los esquematizados en la Fig. 10.18. El primer tipo de diagrama se analizará con más detalle en el estudio de soluciones ideales y soluciones reales.

El caso (2) describe los diagramas de temperatura de ebullición. Se pueden observar tres grandes tipos de comportamientos y su comprensión es de mucha utilidad en problemas de destilación.

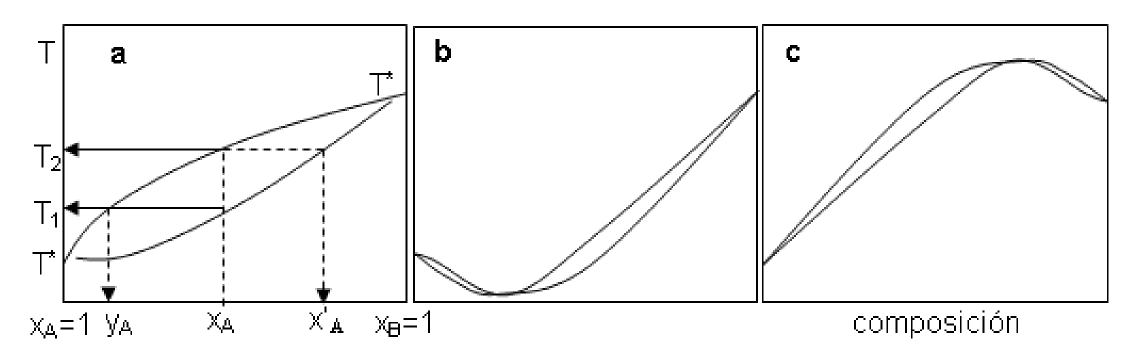


Fig. 10.18: *Tipos de comportamiento observados en la temperatura de ebullición con la composición.*

En el diagrama (a) se presenta la situación en la que la temperatura de ebullición se incrementa de manera regular desde la temperatura de ebullición del componente A puro (T^*_A) al B puro. Si se calienta a presión constante una solución de composición x_A en el componente A, tal como se indica en la figura, se alcanza la temperatura T_1 correspondiente a la temperatura de ebullición de la mezcla. La composición del vapor es y_A. Puede observarse que la composición del vapor siempre es más rica en el componente que tiene la menor temperatura de ebullición.

Si se estudia en un sistema cerrado (toda la masa del sistema se mantiene constante), pero se permite que el volumen cambie y la presión se mantiene constante, podrá observarse que a medida que más vapor se desprende de la solución, la temperatura de ebullición se incrementará en forma regular hasta que toda la fase líquida sea transferida a la fase vapor. La temperatura a la que

ha desaparecido la última fracción de líquido es T_2. La composición de este líquido es ahora x'_A.
La curva inferior describe la evolución de la temperatura de ebullición del sistema a la presión total p, lo que da origen al nombre de la misma.

Si se hubiese partido desde una temperatura T mayor que T_2, con un vapor cuya composición es x_A, al alcanzar la temperatura T_2, se debe observar la aparición de líquido y a medida que se enfría, siempre en el sistema cerrado, la composición del vapor evoluciona hasta y_A. A la curva superior se le denomina curva de temperatura de rocío.

La situación es similar si el vapor se retira del sistema, siempre a presión constante. La composición del líquido evoluciona entre estos límites.
Si el vapor generado se condensa y se permite su retorno al destilador, el sistema evoluciona a una condición de equilibrio estacionario que depende de las condiciones experimentales en las cuales se lleva a cabo el proceso. El equilibrio que se alcanza se caracteriza porque la temperatura del sistema se vuelve constante. Si se parte de la solución de fracción molar x_A, el estado final se deberá hallar entre la primera composición del vapor y_A por un lado y la última composición de la gota líquida por el otro, x'_A. Si se diseña un experimento analítico que permita evaluar las composiciones de las fases en equilibrio, por ejemplo, por refractometría o por técnicas cromatógráficas, será posible construir la curva de temperatura de ebullición-composición para el sistema estudiado.

En una destilación fraccionada, por su parte, se permite que una fracción del vapor condense y este condensado se pone en contacto con el vapor que asciende en el destilador.

Supongamos que la composición inicial de la mezcla es x'_A, y se calienta hasta alcanzar la temperatura de ebullición T_2. El vapor tendrá la composición $y_A = x_A$. Si este vapor se condensa, la composición del líquido será también x_A. Si se

lleva este líquido hasta T_1, la composición del vapor será y_A. Si este vapor se condensa, la composición del líquido será $y_A = x''_A$. Si este líquido se calienta se alcanzará una temperatura de ebullición menor que T_1.
En el interior de una columna de destilación fraccionada, el líquido que desciende, más frío, se encuentra con una corriente de vapor más caliente, generando una sucesión de condensaciones parciales que enriquece al líquido en el componente menos volátil mientras que el vapor que asciende está enriquecido en el más volátil. El proceso continúa hasta que se obtiene el componente más volátil A puro a la salida de en una columna de destilación fraccionada.

Este proceso ocurre en forma dinámica en cada sección de la columna de destilación, de manera que la separación de los dos componentes llega a ser completa a menos que el sistema presente azeotropía, que son los esquematizados como **(b)** y **(c)** en el diagrama de temperatura-composición. El caso **(b)** corresponde a la situación donde el sistema presenta un azeotropo de mínima, mientras que el caso **(c)** es de máxima.

Un azeotropo es una mezcla que destila y en la cual la composición de la fase líquida es igual a la del vapor en equilibrio. Esto divide el diagrama en dos regiones donde se puede estudiar el equilibrio líquido-vapor entre la temperatura de ebullición de uno de los componentes y la del azeótropo, cuya temperatura de ebullición, a la presión de trabajo, es la constante.

Si se parte de una solución que presenta un azeótropo de mínima, cuya composición es rica en el componente A, y se la somete a una destilación fraccionada, el vapor a la salida del destilador tendrá una composición cercana a la del azeótropo, mientras que en recipiente, la composición será rica en A. En el caso de partir de una solución rica en B (derecha del mínimo en el diagrama **b**), el destilado tendrá la composición cercana a la del azeótropo y en el destilador, el líquido tendrá la composición cercana a la de B. Por este procedimiento no se pueden separar los componentes A y B puros.

En el caso de un azeótropo de temperatura de ebullición máxima, ocurrirá lo opuesto, el vapor a la salida del destilador será rico en A o en B, y la composición del líquido será igual a la composición del azeótropo.

10.12.7 Equilibrio sólido-líquido

En gran medida, cualquiera de estos diagramas de fases puede construirse con ayuda del análisis de las llamadas curvas de enfriamiento. Estas se obtienen estudiando cómo evoluciona la temperatura del sistema durante el enfriamiento como una función del tiempo (ver § 12.2.4). Esta técnica es útil cuando se desea construir las curvas de equilibrio donde está involucrada una solución líquida y sólidos. En regiones donde están presentes soluciones sólidas en equilibrio, debe recurrirse a estudiar las mismas siguiendo por ejemplo el comportamiento de los espectros de rayos X, ya que la medida de la temperatura está afectada por otros problemas originados en la imposibilidad de tener un sistema térmicamente uniforme. El comportamiento de las curvas de enfriamiento refleja la validez de la regla de las fases y los distintos cambios térmicos que ocurren durante el enfriamiento. El cambio de pendiente en las curvas de enfriamiento, que se observa con una disminución de la velocidad de enfriamiento, se debe a que la separación o aparición de fase sólida es un proceso exotérmico. En las zonas donde la temperatura no cambia en el tiempo se debe a que el sistema alcanza una condición de invariancia (grados de libertad V = 0), y en consecuencia el número máximo de fases compatible con el sistema estudiado (cerrado o abierto). Analizaremos dos casos.

Caso 1: La temperatura de fusión de una solución es una función de la composición de la misma. Este se puede representar en un diagrama de fases del tipo que se muestra en la siguiente Fig. 10.19, donde se observa el comportamiento de un sistema de dos componentes A y B cuyas fases sólidas son totalmente inmiscibles y forman un eutéctico simple. A la derecha, se esquematiza una posible curva de enfriamiento para este sistema para la composición x_1.

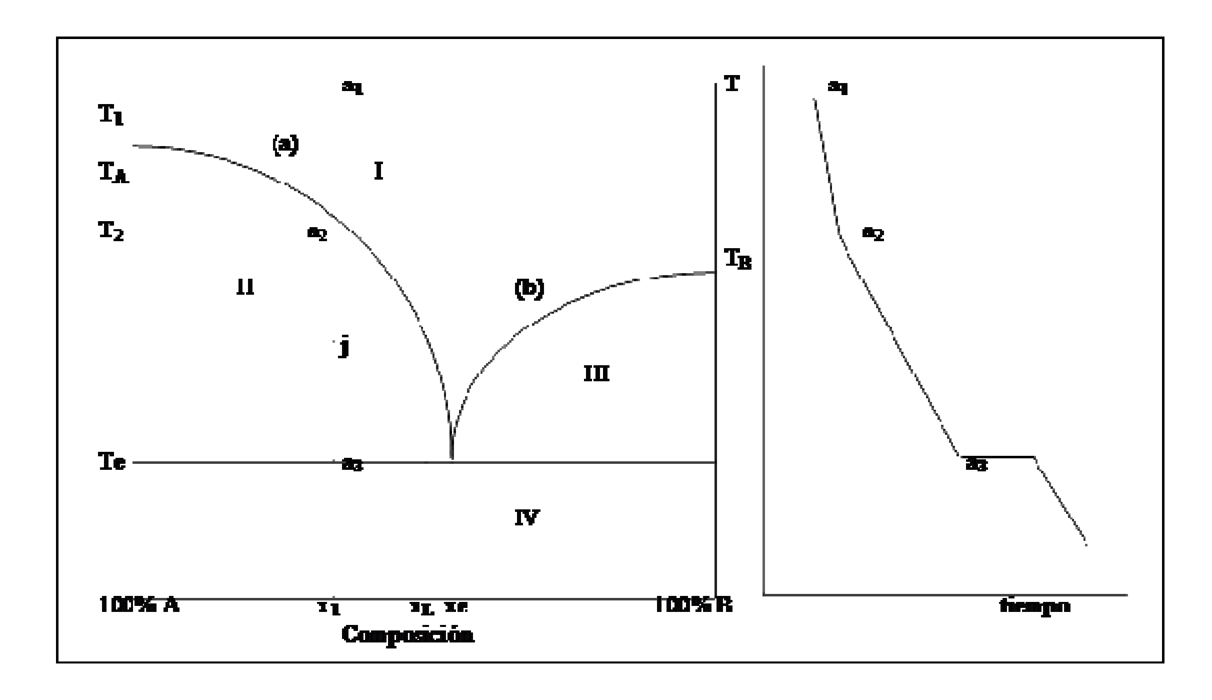


Fig. 10.19: *Temperatura de fusión para un sistema de dos componentes con un eutéctico simple. A la derecha se presenta el comportamiento de una curva de enfriamiento a presión constante, la que puede interpretarse en términos de la regla de las fases.*

En este diagrama, T_A y T_B son las temperaturas de fusión de las sustancias puras A y B, respectivamente. Las distintas curvas separan las regiones donde el sistema presenta una o más fases. Así, en la región I, cualquier punto del diagrama corresponde al sistema constituido por una solución homogénea. En la región II, un punto en el diagrama se relaciona con una situación donde el sólido A puro coexiste en equilibrio con una solución líquida de B disuelto en A. Una situación análoga se presenta en la región III, pero involucrando sólido B con una solución líquida de A disuelto en B. Por debajo de la temperatura T_e no se puede observar ninguna solución líquida. A la temperatura T_e se la llama eutéctica. Finalmente, la región IV, corresponde a la situación en la cual existen sólido A y sólido B. Las curvas a y b dan la dependencia de la composición de la solución líquida con la temperatura. En términos generales, estas curvas indican cómo varía la solubilidad de A en B o viceversa como función de la temperatura.

Para comprender el manejo de un diagrama de este tipo y de los equilibrios involucrados, consideremos que se parte de una solución de composición x_1 que se encuentra a una temperatura T_1 y se la enfría. De esta manera se

observará que a la temperatura T_2 comenzará a aparecer la fase sólida A. En un punto j de la región II estarán en equilibrio una solución de composición x_L y el sólido A. A la temperatura eutéctica T_e la fase líquida tendrá la composición del eutéctico y estará en equilibrio con los sólidos A y B.

La aplicación de la regla de las fases a este sistema es directa. Para un sistema de fases condensadas (despreciando la fase vapor), la misma se expresa como:

$$F = C - P + 1$$

F, C y P tienen los significados habituales. Así, en la región I el número de grados de libertad es 2, por lo tanto es necesario especificar la temperatura y la composición del sistema, mientras que en las regiones restantes este número se reduce a 1.

Caso 2: El ejemplo que se indica en la Fig. 10.20 corresponde a un sistema de 2 componentes A y B donde los sólidos que se separan forman soluciones sólidas de A en B (solución sólida α) o de B en A (solución sólida β).

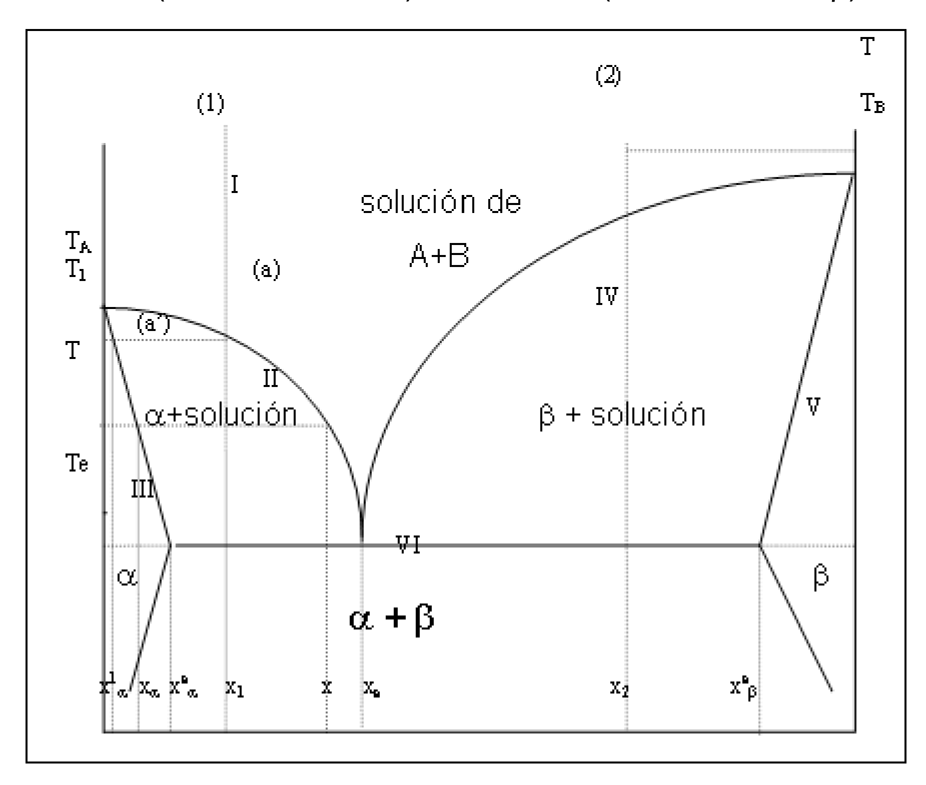


Fig. 10.20: *Diagrama de fases de un sistema donde los sólidos forman soluciones sólidas.*

Así, en las distintas regiones, se tienen las siguientes situaciones de equilibrio y grados de libertad:

Región	Características del sistema	P	F
I	solución líquida	1	2
II	solución líquida en equilibrio con la solución sólida α	2	1
III	solución sólida α	1	2
IV	solución líquida en equilibrio con la solución sólida β	2	1
V	solución sólida β	1	2
VI	soluciones sólidas α y β parcialmente miscibles	2	1

Considérese un sistema representado por el estado 1. Si este sistema se enfría, la temperatura desciende a lo largo de la línea de puntos (.........) hasta alcanzar la curva (a) a la temperatura T_1. Aquí están dadas las condiciones para que se separe sólido a de composición x_a^1. Si se continúa con el enfriamiento, las composiciones de las solución líquida y solución sólida a evolucionarán a lo largo de las curvas (a) y (a'), respectivamente. Así, a la temperatura T, las composiciones de las fases en equilibrio son x_a y x, respectivamente. A medida que el enfriamiento prosigue la composición de las fases continúa evolucionando sobre estas curvas hasta que la temperatura alcanza el valor T_e. Aquí, se dan las condiciones para que aparezca solución sólida β de composición x_β^e en equilibrio con solución sólida a de composición x_α^e y un líquido de composición x_e.

Mientras coexisten las tres fases en equilibrio, el número de grados de libertad es cero. Al desaparecer la última gota de líquido de composición x_e , el sistema continúa su enfriamiento ingresando en la región donde a y β forman soluciones sólidas conjugadas. Un análisis similar puede realizarse considerando un sistema de composición x_2 a la temperatura T.

10.13 Potencial electroquímico

Al estudiar el equilibrio entre fases, establecimos que la condición de equilibrio exige la igualdad del potencial químico de una especie A presente en las distintas fases,

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)} = ... = \mu_A^{(P)}$$

con P = número de fases.

Una igualdad similar existe para cada uno de los C componentes del sistema. Al analizar un sistema donde existe una diferencia de potencial eléctrico entre fases cargadas eléctricamente, debemos tener presente la contribución que hacen las especies cargadas a la energía interna de cada fase.

Si el potencial eléctrico de la fase α en cuestión es $\phi^{(\alpha)}$,

entonces cada especie con carga z_k contribuye a la energía interna en $z_k F\Phi^{(\alpha)}$ por mol (F = 96500 culombios/mol). Para una fase neutra, la energía interna puede expresarse como:

$$dU^{(\alpha)} = TdS^{(\alpha)} - pdV^{(\alpha)} + \Sigma\mu_k^{(\alpha)} dn_k^{(\alpha)}$$

En esta ecuación, el potencial químico se define como

$$\mu_k^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial U^{(\alpha)}}{\partial n_k}\right)_{S,V,n\neq n_k} \qquad \textbf{10.92}$$

Si existen varias especies cargadas, entonces la carga total de la fase será:

$$dQ^{(\alpha)} = \Sigma\, z_k\, F\, dn_k^{(\alpha)} \qquad \textbf{10.93}$$

donde $dn_k^{(\alpha)}$ es el número de moles de esas especies.

La contribución electrostática será $\phi^{(\alpha)} dQ^{(\alpha)}$, luego

$$dU^{(\alpha)} = TdS^{(\alpha)} - pdV^{(\alpha)} + \Sigma[\mu_k^{(\alpha)} + z_k F\phi^{(\alpha)}]dn_k^{(\alpha)} \qquad \textbf{10.94}$$

La magnitud entre corchetes representa la suma de la energía libre molar parcial (potencial químico) y de la energía eléctrica asociadas a la i-ésima especie en la fase α.

A esta cantidad $\mu_k^{(\alpha)} + z_k F\phi^{\alpha}$ se la denomina el potencial electroquímico $\overline{\mu}_k^{(\alpha)}$

$$\overline{\mu}_k^{(\alpha)} = \mu_k^{(\alpha)} + z_k F\phi^{\alpha} \qquad \textbf{10.95}$$

Si la especie k-ésima está presente en varias fases cargadas, la condición de equilibrio establece que su potencial electroquímico sea el mismo en cada fase. Si el problema se reduce a dos fases cargadas, α y β, entonces $\overline{\mu}_k^{(\alpha)} = \overline{\mu}_k^{(\beta)}$, o de manera equivalente.

$$\mu_k^{(\alpha)} + z_k F\phi^{\alpha} = \mu_k^{(\beta)} + z_k F\phi^{\beta} \qquad \textbf{10.96}$$

Esta última relación jugará un papel importante en la descripción de los equilibrios de electrodos.

CAPÍTULO 11

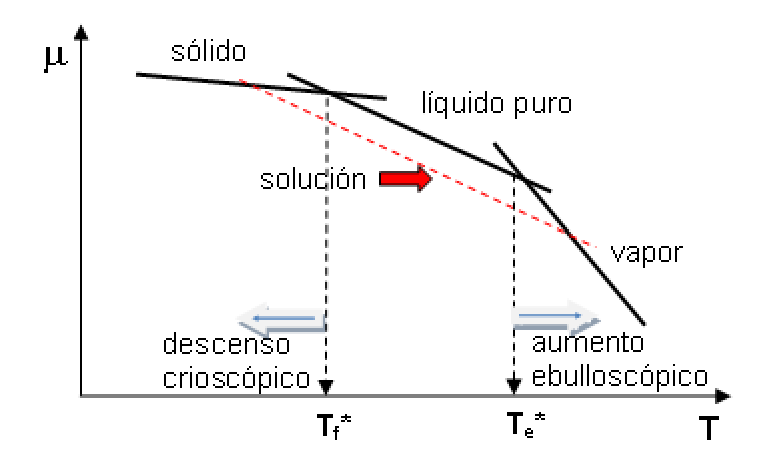
SISTEMAS DE MULTICOMPONENTES

SOLUCIONES

PROPIEDADES COLIGATIVAS

SOLUCIONES IDEALES

LEY DE RAOULT



Capítulo 11

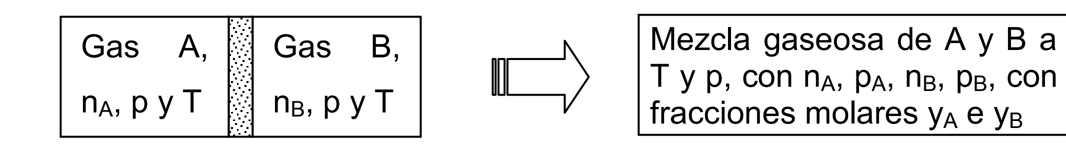
Soluciones. Mezclas de gases. Propiedades coligativas. Ley de Raoult. Soluciones ideales.

11.1 Mezclas de Gases Ideales

La mezcla de gases es un proceso espontáneo. Si ocurre a temperatura y presión constante se puede trabajar con la energía libre, y al ser espontáneo $\Delta G < 0$. Las presiones de los gases, inicialmente a p, evolucionan hasta los valores de las presiones parciales correspondientes en la mezcla.

Consideremos un sistema que se constituye a partir de dos gases que se mezclan para formar una solución ideal. Como siempre, debemos caracterizar correctamente los estados inicial y final.

Estado inicial **Estado final**



La energía libre en el estado inicial cumple con la condición general:

$$G_i = n_A\,\mu_{A,i} + n_B\,\mu_{B,i}$$

Considerando el comportamiento ideal de la fase gaseosa, para cada sustancia vale, $\mu = \mu^{\Theta} + RT\ln\frac{p}{p^{\Theta}}$. La energía libre en el ***estado inicial*** se calcula como:

$$G_i = n_A\left[\mu_A^{\Theta} + RT\ln\frac{p}{p^{\Theta}}\right] + n_B\left[\mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{p}{p^{\Theta}}\right] \qquad \textbf{11.1}$$

En la mezcla las presiones de ambos componentes cambiaron a los valores p_A y p_B pero la suma se mantiene constante por las condiciones en las que se realizó el proceso. Luego, las fracciones molares pueden calcularse sobre la base de la ley de Dalton:

$$p_A = y_A\,p \qquad\qquad p_B = y_B\,p$$

Con $y_A = \dfrac{n_A}{n_A + n_B}$; $y_B = \dfrac{n_B}{n_A + n_B}$ y $p = p_A + p_B$

La energía libre en el ***estado final*** cumple también con la condición general

$$G_f = n_A \mu_{A,f} + n_B \mu_{B,f}$$

Luego,

$$G_i = n_A\left[\mu_A^{\Theta} + RT\ln\frac{p_A}{p^{\Theta}}\right] + n_B\left[\mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{p_B}{p^{\Theta}}\right] \qquad \textbf{11.2}$$

El aumento de energía libre en el proceso será $\Delta G = G_f - G_i$. Después de reorganizar los términos en esta diferencia se obtiene

$$\Delta G = G_f - G_i = n_A RT\ln\frac{p_A}{p} + n_B RT\ln\frac{p_B}{p} \qquad \textbf{11.3}$$

Introduciendo la ley de Dalton

$$\Delta G = n_A RT\ln y_A + n_B RT\ln y_B < 0 \qquad \textbf{11.4}$$

La entropía de mezcla se encuentra derivando de la G respecto de la temperatura;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

Por consiguiente,

$$\Delta S_{mezcla} = -n_A R\ln y_A - n_B R\ln y_B > 0 \qquad \Delta G_{mezcla} = -T.\Delta S_m \quad \Leftrightarrow \quad \Delta H_{mezcla} = 0 \qquad \textbf{11.5}$$

La Ec. 11.5 muestra que al formarse la mezcla ideal no existen cambios entálpicos. Este resultado es consistente con el modelo de gas ideal, donde la función entalpía no depende de la presión a T constante.

Un resultado similar puede observarse con el aumento de volumen de la mezcla. Como sabemos

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_T = \overline{V}_A = \frac{RT}{p} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T = \overline{V}_B = \frac{RT}{p} \quad \text{Luego}$$

Volumen inicial: $V_i = n_A\frac{RT}{p} + n_B\frac{RT}{p} = n.\frac{RT}{p}$

En el estado final: $\left(\frac{\partial G_f}{\partial p}\right)_T = V_f = n\frac{RT}{p}$

El cambio de volumen en estos sistemas es cero. En la formación de las mezclas previas, ΔG_{mezcla} presenta un mínimo y en consecuencia ΔS_{mezcla} un máximo para las concentraciones $y_A = y_B = 0,5$.

Hemos visto que $\Delta G = G_f - G_i = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$. Podemos expresar el cambio de energía libre por mol, dividiendo esta última ecuación por el número de moles totales en la mezcla. De esta manera,

$$\frac{\Delta G_{mezcla}}{n} = \Delta G_{mezclam} = \frac{n_A}{n} RT \ln y_A + \frac{n_B}{n} RT \ln y_B = y_A RT \ln y_A + y_B RT \ln y_B \qquad \textbf{1.6}$$

Luego derivando esa expresión respecto de y_A, y teniendo en cuenta que $dy_A=-dy_B$,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial y_A}\right)_T = RT.\ln y_A - RT \ln y_B = 0 \Rightarrow y_A = y_B = 0{,}5$$

Con la ayuda de este resultado, podemos representar ahora el comportamiento de las funciones termodinámicas en la formación de una mezcla ideal puede representarse en un diagrama como el que se muestra en la Fig. 11.1.

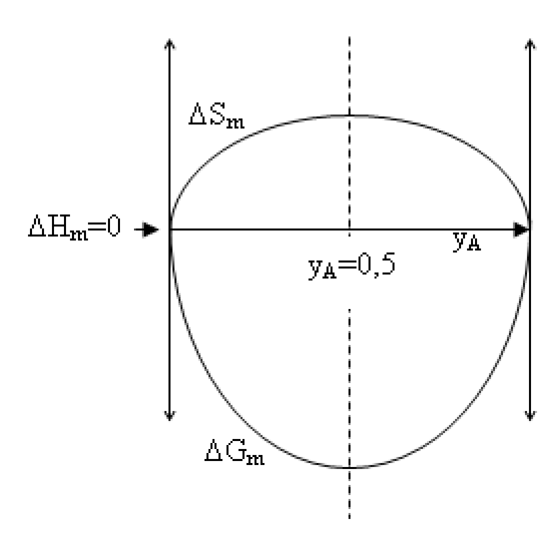


Fig. 11.1: *Comportamiento de las entalpías, entropías y energías molares al formarse una mezcla ideal de gases.*

Recordemos finalmente que en una mezcla, el estado estándar de cada uno de los componentes es siempre $\mu^{\varnothing}$ es el potencial químico del componente puro.

11.2 Mezclas de gases reales. Regla de Lewis-Randall para el cálculo de la fugacidad de un componente en una mezcla

En una mezcla real no se cumple la ley de Dalton, es decir, $p \neq p_A + p_B$. Pero las definiciones de fracciones molares siguen siendo válidas: $y_A = n_A / (n_A + n_B)$

e $y_B = n_B / (n_A + n_B)$.

La energía libre satisface siempre la condición general

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

Pero ahora, los potenciales químicos deben expresarse en términos de las fugacidades.

$$\mu = \mu^{\varnothing} + RT \ln (f/ p^{\varnothing})$$

Para un componente puro siempre podemos escribir

$$\mu = \mu^{\varnothing} + RT \ln \phi + RT \ln (p/ p^{\varnothing})$$

Donde ϕ = f/p es el coeficiente de fugacidad de esa sustancia (pura). Aquí surge un problema que no está presente en el caso de los gases ideales. El cálculo de la fugacidad de un componente en una mezcla no es una magnitud sencilla de evaluar.

En este capítulo sólo aplicaremos una aproximación clásica conocida como la *Regla de Lewis y Randall*, *que establece que en una mezcla gaseosa a la presión total p, la fugacidad parcial de un componente es $f_k \approx y_k . f^*_k(p)$. En esta relación $f^*_k(p)$ es la fugacidad del componente puro si él sólo estuviese a la presión total de la mezcla. Esta fugacidad se evalúa siguiendo los procedimientos ya discutidos al introducir esta magnitud* (Esta regla se vuelve a tratar en el capítulo de equilibrio químico).

Consideremos ahora dos gases A y B que se mezclan a presión y temperatura constantes.

✓ ***Energía libre en el estado inicial:***

$$G_i = n_A \left[\mu_A^{\Theta} + RT \ln \frac{f_A}{p^{\Theta}} \right] + n_B \left[\mu_B^{\Theta} + RT \ln \frac{f_B}{p^{\Theta}} \right] \qquad \textbf{11.7}$$

Introduciendo el factor de fugacidad ϕ de cada gas puro,

$$G_i = n_A \left[\mu_A^{\Theta} + RT.\ln \phi_A + RT \ln \frac{p}{p^{\Theta}} \right] + n_B \left[\mu_B^{\Theta} + RT.\ln \phi_B + RT \ln \frac{p}{p^{\Theta}} \right] \qquad \textbf{11.8}$$

Definiendo $G_{i,I} = n_A [\mu_A^{\varnothing} + RT \ln (p/ p^{\varnothing})] + n_B [\mu_B^{\varnothing} + RT \ln (p/ p^{\varnothing})]$ a la energía libre del sistema considerado ideal (I=ideal),

$$G_i = G_{i,I} + n_A RT \ln \phi_A + n_B RT \ln \phi_B \qquad \textbf{11.9}$$

✓ ***Energía libre en el estado final***:

$$G_f = n_A\left[\mu_A^{\Theta} + RT\ln\frac{f_{A,f}}{p^{\Theta}}\right] + n_B\left[\mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{f_{B,f}}{p^{\Theta}}\right] \quad \textbf{11.10}$$

Introduciendo la regla de Lewis-Randall para cada componente evaluada en el estado final,

$$G_f = n_A\left[\mu_A^{\Theta} + RT\ln\frac{y_A f_A^*(p)}{p^{\Theta}}\right] + n_B\left[\mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{y_B f_B^*(p)}{p^{\Theta}}\right] \quad \textbf{11.11}$$

Reordenando,

$$G_f = n_A\left[\mu_A^{\Theta} + RT\ln\frac{f_A^*(p)}{p^{\Theta}}\right] + n_B\left[\mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{f_B^*(p)}{p^{\Theta}}\right] + n_A RT\ln y_A + n_B RT.\ln y_B \quad \textbf{11.12}$$

Introduciendo los factores de fugacidad en cada componente puro a la presión p de la mezcla, $f^*_k(p)=\phi_k.p$, el cambio de energía libre en el proceso será ahora

$$G_f = G_{f,I} + n_A\left[\mu_A^{\Theta} + RT\ln\phi_{A,f}\right] + n_B\left[\mu_B^{\Theta} + RT\ln\phi_{B,f}\right] + n_A RT\ln y_A + n_B RT.\ln y_B \quad \textbf{11.13}$$

Donde, $G_{f,I} = n_A\left[\mu_A^{\Theta} + RT\ln\frac{p}{p^{\Theta}}\right] + n_B\left[\mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{p}{p^{\Theta}}\right]$

En este caso, como las presiones iniciales y finales son las mismas, las energías libres $G_{f,I}$ y $G_{i,I}$ son iguales. Por las limitaciones implícitas en la regla de Lewis y Randall, también los coeficientes de fugacidad son iguales.

Estas consideraciones conducen a una relación similar a la obtenida para el aumento de energía libre en mezclas de gases ideales, a saber

$$\Delta G = RT.(n_A\ln y_A + n_B\ln y_B) \quad \textbf{11.14}$$

Bajo esta aproximación, el aumento de entropía, ΔS, es el mismo que en soluciones ideales, lo que implica que el proceso de mezcla no tiene asociado cambios térmicos y a la vez tampoco cambios de volumen. Sin embargo, la regla de Lewis-Randall, cuando la presión se incrementa por encima de unas 400 atm, no se cumple satisfactoriamente.

11.3 El potencial químico de líquidos y de sólidos

Consideremos un recipiente cerrado en el cual un líquido A está en equilibrio con su vapor. En condiciones de equilibrio, el potencial químico del componente en ambas fases será el mismo. Así, si se admite comportamiento

ideal del vapor, el potencial químico de un líquido A líquido μ_A*(l) es:

$$\mu_A^*(l, p^*, T) = \mu_A(v, p^*, T) = \mu_A^\Theta + RT\ln\frac{p^*}{p^\Theta} \quad \textbf{11.15}$$

En esta igualdad, p^* es la presión de vapor del líquido a esa temperatura.

Una expresión similar se obtiene para el potencial químico de un sólido. En este caso, se debe considerar el equilibrio de sublimación y p* será la presión de sublimación del material.

Si hay varios componentes en el líquido, deberá cumplirse la anterior para cada uno de ellos, en particular para el componente A:

$$\mu_A(l, p, T) = \mu_A(v, p, T) = \mu_A^\Theta + RT\ln\frac{p_A}{p^\Theta} \quad \textbf{11.16}$$

Eliminando el potencial estándar del gas en estas dos ecuaciones, resulta:

$$\mu_A(l, p, T) = \mu^*(v, p^*, T) + RT\ln\frac{p_A}{p^*} \quad \textbf{11.17}$$

Vemos así que el estado de referencia para un componente en una solución es el líquido puro. Sin embargo, como analizaremos más adelante, ésta no es necesariamente la única elección.

11.4 Solución Ideal

Una solución formada por dos especies A y B se dice ideal si las interacciones existentes entre las moléculas de A y B son equivalentes a las existentes entre las de A con A y a las de B con B.

Si bien las interacciones de pares de moléculas A-A (ϕ_{AA}) y las de B-B (ϕ_{BB}) por separado son distintas (por la naturaleza fisicoquímica de cada sustancia), la media ½(ϕ_{AA}+ϕ_{BB}) es la que resulta igual a las existentes entre ϕ_{AB}. Esto implica que reemplazar si una molécula de A rodeada de otras de la misma naturaleza se reemplaza por una de B, no debe observarse cambio en la energía potencial a temperatura constante.

11.5 Sistemas de un líquido volátil y un componente no volátil

11.5.1 Propiedades Coligativas

Estas propiedades engloban a aquéllas que dependen del número de

moléculas de soluto presentes y se manifiestan para *solutos no-volátiles*. El soluto no debe estar presente en la fase vapor y no se debe disolver en el solvente puro sólido. La incorporación del soluto no volátil a *temperatura constante*, determina que se produzca una ***disminución de la presión de vapor*** del solvente de p* a p. La presión de equilibrio entre la solución y el vapor depende de la concentración del ***soluto no volátil*** disuelto.

La concentración conviene expresarla en términos de la fracción molar del soluto (componente 2, x_2) y del solvente (componente 1, x_1)

Definamos como $\Delta p = p^* - p(x_2)$ a la diferencia de presión observada para una solución de una concentración definida x_2. En la Fig. 11.2, se esquematiza el **comportamiento experimental** observado en este tipo de soluciones.

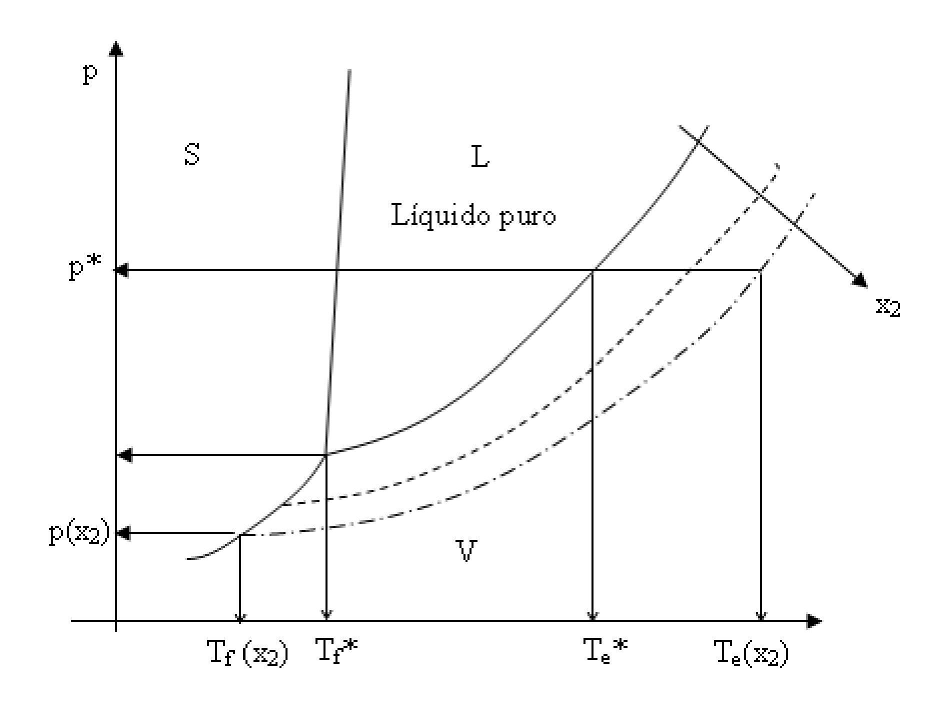


Fig. 11.2: *Diagrama de fases para el solvente puro y para la solución (esquemático)*

En la Fig. 11.2, las líneas de trazo lleno corresponden a las presiones de equilibrio para el solvente puro. Las líneas punteadas a las presiones de vapor de equilibrio entre el vapor y su solución. A mayor concentración en x_2, mayor será el descenso de la presión del solvente sobre sus soluciones.

La disminución de la presión de vapor conviene expresarla en términos del

descenso relativo de la presión de vapor Δp/p*. ***Este descenso relativo es proporcional a la concentración del soluto no volátil***. Este comportamiento genera una serie de respuestas "coligadas" entre sí, a saber:

- ✓ Descenso de la temperatura de fusión
- ✓ Aumento de la temperatura de ebullición
- ✓ Desarrollo de la presión osmótica.

A éstos debe sumarse la aparición del equilibrio de solubilidad.

11.5.2 Expresiones de la concentración.

Existen varias posibilidades de expresar la concentración, pero de todas, las que tienen significación termodinámica son las que corresponden a las de fracción molar (x) y de molalidad (m). Las otras escalas de concentración, como la de molaridad (M) o normalidad (N) no resultan ser muy convenientes, en particular en soluciones concentradas.

Las escalas de concentración en x o en m, son independientes de la temperatura y de la presión (siempre que no exista reacción química entre los componentes de la solución). Por el contrario, las escalas de moles o equivalente por litro se ven afectadas por la temperatura, pues el volumen de las soluciones cambia con la temperatura. Así, dada una solución 1 M preparada a 25℃ y 1 atm, la concentración en esta escala habrá disminuido a una temperatura mayor por la dilatación del volumen de la solución. Por otro lado, la escala de normalidad se desaconseja desde la IUPAC (ya que el concepto de equivalente depende de algún proceso o reacción, pero éste no es el caso cuando se emplea el mol).

- ✓ **Fracción molar:** $x_k = \frac{n_k}{n} \quad con \quad n = \sum_k n_k \quad y \quad \sum_k x_k = 1$

Para un sistema de dos componentes $x_k = \frac{n_k}{n_1 + n_2}$

- ✓ **Molalidad, m**: Número de moles de soluto por 1000 g de solvente (ventaja: no depende de la temperatura).

$$m = \frac{n_2}{n_1} \quad con \quad n_1 = \frac{w_1}{1000} \quad y \quad n_2 = \frac{w_2}{M_2} \quad \Rightarrow m = \frac{w_2}{M_2}\frac{1000}{w_1}$$

En esta relación

n_2 = número de moles de soluto

w_1 = masa de solvente

w_2 = masa de soluto

M_2 = masa molar del soluto

En soluciones diluidas $n_1 > n_2$. Luego, $x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \quad \Rightarrow \quad x_2 \approx \frac{n_2}{w_1/M_1} = \frac{n_2}{w_1}.M_1$

Esta aproximación permite hallar una relación sencilla entre la fracción molar del componente 2 y su molalidad. En efecto, si se toma w_1=1000 g en la última expresión, n2 es por definición la molalidad de este componente.

$x_2 \cong \frac{m}{1000}.M_1$. Luego, la molalidad del soluto es: $m \cong x_2 \frac{1000}{M_1}$

11.6 Ley de Raoult. Definición de solución ideal

En soluciones diluidas se observa que el descenso relativo de la presión de vapor del solvente (componente 1) toma la forma sencilla

$$\frac{\Delta p}{p_1^*} = x_2 \quad con \quad \Delta p = p_1^* - p_1 \qquad \textbf{11.18}$$

p_1 disminuye con x_2. ***Esta expresión se conoce como ley de Raoult***.

Como $x_1 + x_2 = 1$, es posible obtener una expresión equivalente, a saber

$$p_1 = x_1.p_1^* \qquad \textbf{11.19}$$

Definiremos como solución ideal a aquella en la que la ley de Raoult se cumple en todo el intervalo de concentraciones.

Esta ley fue propuesta por Francois-Marie Raoult (Francia, 1830-1901) en sus estudios sobre el comportamiento de las soluciones y con el objetivo de evaluar pesos moleculares de sustancias. La figura de Raoult está asociada con la de J. Van´t Hoff, S. Arrhenius y W. Ostwald, como los fundadores de la fisicoquímica como una nueva disciplina en el campo de química.

En la Tabla 11.1 se muestran resultados de los descensos de la presión de vapor experimental y calculado sobre la base de la Ec. 11.18 correspondientes a soluciones de manitol en agua a 20°C (p*=17,54 Torr para agua pura a esta temperatura) y de soluciones de glucosa y de maltosa a 25°C.

Tabla 11.1a: *Descensos de la presión de vapor medidos y calculados en soluciones de manitol en agua*

$10^2 m$	9,84	19,77	39,25	59,44	69,34	99,08
$10^2 \Delta p_{exp}$/Torr	3,07	6,14	12,27	18,64	21,62	30,96
$10^2 \Delta p$/calc	3,11	6,22	12,39	18,58	21,64	30,76

Tabla 11.1b: *Descensos de la presión de vapor medidos y calculados en soluciones de glucosa y de maltosa a 298 K (S.A. Cooke, S.O. Jónsdóttir and Peter Westh, J. Chem. Eng. Data 2002, 47, 1185-1192)*

Soluciones acuosas de glucosa a 298 K (p*=3,1520 Pa)															
m	0,0000	0,3582	0,3930	0,5535	0,8173	1,1230	1,4484	1,7457	1,8694	2,0431	2,3249	2,6581	2,9595	3,3052	3,9477
Δp_{exp}/Pa	0,0000	0,0228	0,0207	0,0387	0,0547	0,0714	0,0946	0,1119	0,1200	0,1314	0,1416	0,1789	0,1971	0,2322	0,2885
Δp/Pa	0,0000	0,0202	0,0222	0,0311	0,0457	0,0625	0,0802	0,0961	0,1027	0,1119	0,1267	0,1440	0,1596	0,1771	0,2093
Soluciones acuosas de maltosa a 298 K (p*=3,1520 Pa)															
m	0,0000	1,2549	1,3071	1,3646	1,5150	1,5251	1,6073	1,7037	1,7526	1,8355	1,9304	2,0561	2,1692	2,2748	2,5784
Δp_{exp}/Pa	0,0000	0,0766	0,0820	0,0852	0,0933	0,0985	0,0907	0,1045	0,1041	0,1140	0,1145	0,1252	0,1339	0,1420	0,1573
Δp/Pa	0,0000	0,0697	0,0725	0,0756	0,0837	0,0843	0,0887	0,0939	0,0965	0,1009	0,1059	0,1126	0,1185	0,1241	0,1399

Obsérvese que el error relativo oscila entre el 2 y el 10%, aún en soluciones de m ≤ 1 $mol.kg^{-1}$, lo que permite admitir que hasta esta concentración estas soluciones se pueden describir sobre la base de la ley de Raoult. En soluciones más concentradas, el apartamiento se incrementa sistemáticamente.

En soluciones diluidas, el descenso de la presión de vapor puede emplearse para determinar el peso molecular M_2 del soluto no volátil. En virtud que esta es una propiedad coligativa, lo que se determina es el peso molecular promedio $<M_2>$.

Hemos visto que si $n_2 << n_1$, se obtiene

$$x_2 = \frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2}{<M_2>}.\frac{M_1}{w_1} \quad \Rightarrow <M_2> = \frac{p_1^*}{p_1^* - p_1} w_2.\frac{M_1}{w_1}$$

Esta expresión permite evaluar el peso molecular del soluto a partir de los datos experimentales que figuran en esta ecuación.

11.7 Variación del potencial químico del componente 1 (solvente) en la solución.

Como indicamos previamente, el potencial químico de un líquido puro A, μ_A^*, en equilibrio con su vapor cuya presión es p* se expresa como

$$\mu_A^*(l) = \mu_A(v) = \mu_A^\Theta + RT\ln\frac{p^*}{p^\Theta}$$

Al incorporar un soluto no volátil y formar una solución cuya fracción molar es x_2, la presión disminuye de p_A^* a p_A. La condición de equilibrio exige que el potencial químico del solvente en la solución, que indicaremos como μ_A(sol), sea igual al potencial químico del componente en la fase vapor pero a la nueva presión. Luego, el potencial químico de este componente en la solución es

$$\mu_A(sol) = \mu_A(v) = \mu_A^\Theta + RT\ln\frac{p_A}{p^\Theta} \qquad \textbf{11.20}$$

Como $p_A < p_A^*$ entonces debe esperarse que $\mu_A(sol) < \mu_A^*(l)$.

Estas relaciones, si bien generales (sólo se supone que el vapor se comporta en forma ideal, de otra forma habría que trabajar con la fugacidad f), pueden vincularse para independizarse del estado estándar de gas ideal. La resta de

estas expresiones conduce a

$$\mu_A(sol) = \mu_A^* + RT\ln\frac{p_A}{p^*} \qquad \textbf{11.21}$$

Esta ecuación es general (bajo la aproximación de gas ideal del vapor).

Además, hemos visto que $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = -\bar{S}_A$ (entropía molar parcial).

Representando el potencial químico del componente A puro, debemos observar un comportamiento como el descrito por las líneas de trazo llenas.

Por el contrario, como el potencial químico de A en la solución ha disminuido, el comportamiento de μ_A (sol) se corresponde ahora con el que se indica en la Fig. 11.3 mediante la línea de puntos. Los nuevos equilibrios de fase deben observarse donde se igualen los potenciales químicos de μ_A*(sólido, T_f') y μ_A (sol, x_A, T_f'))

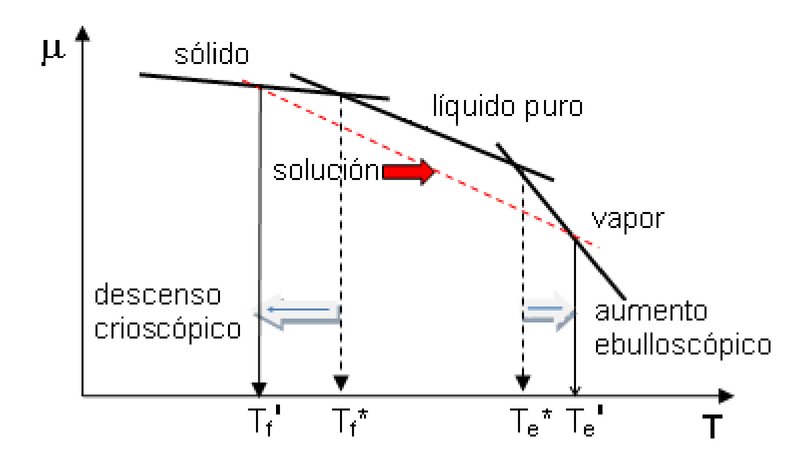


Fig. 11.3: *Esquema de la variación del potencial químico del solvente y de la solución en función de T)*

Un análisis similar debe observarse para el aumento de la temperatura de ebullición.

11.8 Propiedades coligativas. Hechos experimentales:

Las descripciones previas permiten introducir dos magnitudes que se denominan el aumento ebulloscópico ($\Delta T_e = T_e' - T_e$) y el descenso crioscópico ($\Delta T_c = T_f - T_f'$).

En la Tabla 11.2 se resumen los hechos experimentales para ambos fenómenos (consecuencia del descenso de la presión de vapor).

Tabla 11.2: *Resumen de los hechos experimentales en soluciones de un solvente que contiene un soluto no volátil.*

Aumento ebulloscópico	Descenso crioscópico
ΔT_e se incrementa con x_2.	ΔT_c se incrementa con x_2.
En soluciones relativamente concentradas $\Delta T_e = k'_e\, x_2$	En soluciones relativamente concentradas $\Delta T_c = k'_c\, x_2$
En soluciones diluidas $\Delta T_e = k_e\, m$	En soluciones diluidas $\Delta T_c = k_c\, m$

Las constantes k_e y k_c solo dependen de las propiedades del solvente (siempre que se cumpla la ley de Raoult).

11.8.1 Termodinámica del aumento ebulloscópico

Consideremos la Fig. 11.4. Al agregar un soluto no volátil a la temperatura de ebullición normal, la presión de vapor desciende a p. Si la solución es ideal, $p = x_1.p^*$. Para que el sistema entre en ebullición, es necesario aumentar la temperatura hasta T_e'.

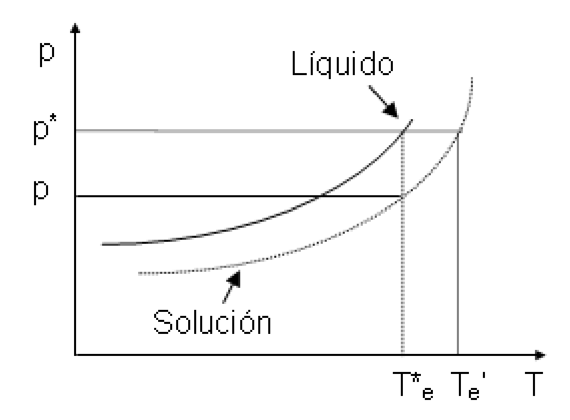


Fig. 11.4: *Incremento de la temperatura de ebullición ($T^* \rightarrow T_e'$) como consecuencia del descenso de la presión de vapor ($p^* \rightarrow p$) a la temperatura T_e.*

El análisis termodinámico requiere de la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron solvente en las condiciones de equilibrio solución-vapor, $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{RT^2}$.

Integrando entre p y p^* (es decir, entre T* y T_e'), sobre el equilibrio solución-vapor, se obtiene

$$\ln\frac{p*}{p} = -\frac{\Delta_v H_m}{R}\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad \textbf{11.22}$$

Introduciendo $\Delta T = T_e - T^*$

$$\ln\frac{p*}{p} = \frac{\Delta_v H_m}{R}\frac{\Delta T_e}{T^*.T_e^{'}} \qquad \textbf{11.23}$$

En general los aumentos ebulloscópicos no son elevados y es posible aproximar $T^* T_e^{'} = \left(T^*\right)^2\left[1 - \frac{\Delta T_e}{T^*}\right] \approx \left(T^*\right)^2 \; si \; \frac{\Delta T_e}{T^*} << 1$

Luego,

$$\ln\frac{p*}{p} = \frac{\Delta_v H_m}{R}\frac{\Delta T_e}{\left(T^*\right)^2} \qquad \textbf{11.24}$$

Reorganizando la Ec. 11.24,

$$\Delta T_e = \frac{R\left(T^*\right)^2}{\Delta_v H_m}\ln\frac{p*}{p} \qquad \textbf{11.25}$$

Esta ecuación es bastante general y no requiere ninguna hipótesis sobre la idealidad o no de la solución (no así del vapor). Si ahora se supone que esta solución cumple con la ley de Raoult, $\frac{p}{p*} = 1 - x_2$, la Ec. 11.25 se expresa como

$$\Delta T_e = -\frac{R\left(T^*\right)^2}{\Delta_v H_m}\ln x_1 = -\frac{R\left(T^*\right)^2}{\Delta_v H_m}\ln(1 - x_2) \qquad \textbf{11.26}$$

En soluciones diluidas, donde $x_2 << 1$, $\ln(1 - x_2) \approx -x_2 + \ldots$, y reemplazando en la Ec. 11.26

$$\Delta T_e = \frac{R\left(T^*\right)^2}{\Delta_v H_m}x_2 = k_e^{'} x_2 \quad \Rightarrow\Rightarrow k_e^{'} = \frac{R\left(T^*\right)^2}{\Delta_v H_m} \qquad \textbf{11.27}$$

Esta expresión indica que el aumento ebulloscópico es proporcional a la fracción molar. Como veremos en la próxima sección, en una solución ideal el aumento de entalpía en la vaporización en una solución ideal es la entalpía de vaporización del solvente puro ($\Delta_v H_m{}^*$). Con esta consideración la constante k'_e deber resultar independiente de la naturaleza del soluto presente en la solución,

$$k_e^{'} = \frac{R\left(T^*\right)^2}{\Delta_v H_m} \qquad \textbf{11.28}$$

Si la solución es suficientemente diluida, $n_2 << n_1$, entonces es posible escribir la fracción molar en términos de la molalidad de la solución:

$$\Delta T_e = k_e^{'} x_2 \cong k_e^{'} \frac{n_2}{n_1} = k_e^{'} \frac{m M_1}{1000} = k_e m \quad \Rightarrow\Rightarrow k_e = \frac{R\left(T^*\right)^2}{\Delta_v H_m} \frac{M_1}{1000} \qquad \textbf{11.29}$$

Luego,

$$\Delta T_e = k_e . m \qquad \textbf{11.30}$$

Valores de esta magnitud para algunos líquidos puros se listan en la Tabla 11.3.

Tabla 11.3: *Valores de k_e (K.molal^{-1}) calculados para algunos líquidos comunes (Fuente: CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide Editor, 89th Edition, 2008-2009)*

solvente	agua	acetona	CCl_4	Etanol	cloroformo
k_e	0,513	1,80	5,26	1,23	3,80
solvente	Benceno	Diclorometano	Heptano	1-octanol	hexano
k_e	2,64	2,42	3,64	5,06	2,90

A partir de medidas del aumento ebulloscópico se puede evaluar el peso molecular promedio $<M_2>$ (experimental), ya que

$$< M_2 >_{\exp} = \frac{k_e}{\Delta T_e} \frac{w_2}{w_1} 1000$$

Hay que tener en cuenta que $< M_2 >_{\exp}$ puede ser mayor, menor o igual que el peso molecular fórmula (dado por el conocimiento de la fórmula molecular de la sustancia.

Cuando aumenta la concentración, las ecuaciones no se cumplen porque no se cumplen las suposiciones.

11.8.2 Termodinámica del descenso crioscópico

En la Fig. 11.5 se observa el efecto del agregado de un soluto (componente 2) no volátil en la temperatura de congelación de una solución. El descenso de la presión de vapor del componente 1 a la temperatura del punto triple se debe a que se pasa de un sistema donde el número de grados de libertad es cero, a otro donde el número de grados de libertad es 2. La nueva presión de equilibrio (p a T_f) depende de la composición de la solución (en general del número de partículas de soluto). Si ahora se desea separar al componente 1, se debe enfriar hasta la temperatura T_f', donde se obtiene un sistema de tres fases, componente 1 como sólido puro, vapor del componente 1 (a la presión p') y la solución correspondiente. La aplicación de la regla de las fases a esta situación muestra que el número de grados de libertad es 1. Por lo tanto, esta temperatura T_f' dependerá de la concentración de partículas en el sistema. El análisis termodinámico puede realizarse estudiando los distintos equilibrios de fases involucrados en la Fig. 11.5.

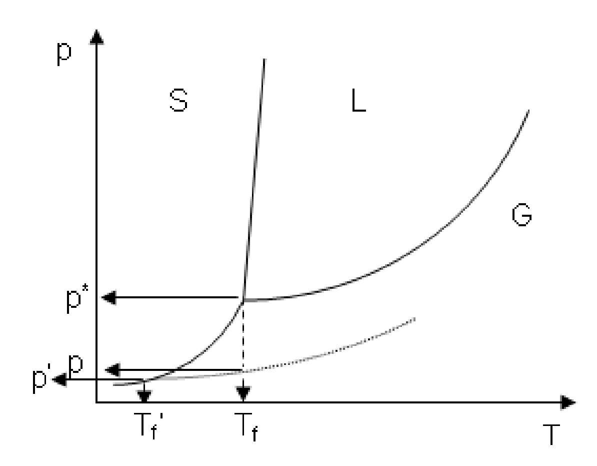


Fig. 11.5: Descenso de la temperatura de fusión T_f de la sustancia pura en su punto triple hasta el valor T_f' en la que se separa el sólido puro de la especie 1 de la solución.

Debemos ahora considerar los equilibrios de fases de sublimación y de vaporización, bajo la consideración que la solución cumple con la ley de Raoult.

Sólido-vapor (equilibrio de sublimación): $\ln \frac{p^*}{p'} = \frac{\Delta_S H_m^*}{R} \frac{\Delta T_C}{T_f^2}$

En esta expresión, $\Delta T_C = T_t - T_f'$ es el descenso de la temperatura de fusión y $\Delta_S H_m^*$ corresponde a la entalpía de sublimación del componente 1 puro y. Para el equilibrio entre la solución y el vapor tendremos,

Solución ideal-vapor: $\ln \frac{p}{p'} = \frac{\Delta_V H_m^*}{R} \frac{\Delta T_C}{T_f^2}$

Si se restan estas ecuaciones, se puede eliminar la presión de vapor p',

$$\ln \frac{p^*}{p} = \frac{\Delta_S H_m^* - \Delta_S H_m^*}{R} \frac{\Delta T_C}{T_f^2} = \frac{\Delta_f H_m^*}{R} \frac{\Delta T_C}{T_f^2} \qquad \textbf{11.31}$$

En esta expresión, $\Delta_f H_m^* = \Delta_S H_m^* - \Delta_v H_m^*$

Además, ley de Raoult aplicada a la temperatura del punto triple (T_f en este análisis), muestra que $\frac{p}{p^*} = 1 - x_2$. Reemplazando en la Ec. 11.31, y desarrollando en serie el $\ln(1-x_2) \approx -x_2$, se obtiene

$$\Delta T_C = \frac{RT_f^2}{\Delta_f H_m^*} x_2 = k_c' x_2 \quad con \quad k_c' = \frac{RT_f^2}{\Delta_f H_m^*} \qquad \textbf{11.32}$$

Finalmente, expresando el descenso de la presión de vapor en términos de la molalidad, se obtiene la ecuación que define a la constante crioscópica:

$$k_c = \frac{RT_f^2}{\Delta_f H_m^*} \frac{M_1}{1000} \qquad \textbf{11.33}$$

Para el caso del agua, la constante crioscópica kc=1,82 K. $molal^{-1}$.

En la tabla 11.4 se presentan valores de constantes crioscópicas calculadas para varias sustancias de uso común. ($[k_c]$ = K $molal^{-1}$).

Tabla 11.3: *Valores de k_c (K.$molal^{-1}$) calculados para algunos líquidos comunes (Fuente: CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide Editor, 89th Edition, 2008-2009)*

sustancia	k_C	sustancia	k_C	sustancia	k_C	sustancia	k_C
agua	1,86	benceno	5,07	naftaleno	7,45	ciclohexano	20,8
CH_3COOH	3,63	nitrobenceno	6,9	bromoformo	15,0	alcanfor	37,8

De este grupo de sustancias, para determinar pesos moleculares promedios, se pueden elegir aquéllas que posean la mayor constante crioscópica.

La ley de Raoult, sobre la que se basan estas relaciones, describe bien el comportamiento experimental de las soluciones diluidas. Por este motivo, los valores experimentales del descenso crioscópico deben analizarse en el límite para $m \rightarrow 0$. Para ello conviene evaluar el cociente $\Delta T_f/m$ y por extrapolación al límite de dilución infinita se obtiene el valor de k_C.

En la Tabla 11.4a se muestran resultados obtenidos en soluciones de benceno-CCl_4 y en la Tabla 11.4b se listan resultados obtenidos en soluciones de glucosa y de sacarosa en agua.

Tabla 11.4a: *Medidas del descenso crioscópico de soluciones de benceno-CCl_4. El soluto es CCl_4.*

m/m_0	$\Delta T_c/K$	$\Delta T_c/m$	m/m_0	$\Delta T_c/K$	$\Delta T_c/m$
0,1184	0,603	5,093	0,5630	2,801	4,975
0,1738	0,883	5,080	0,8166	4,005	4,904
0,3499	1,761	5,031	1,166	5,620	4,818

En la Fig. 11.6a se muestra el procedimiento gráfico empleado para estimar k_C del benceno como solvente, mientras que en la Fig. 11.6b el análisis equivalente para las soluciones indicadas en la Tabla 11.4b, donde se observa un comportamiento lineal y la k_C es independiente del soluto en soluciones diluidas.

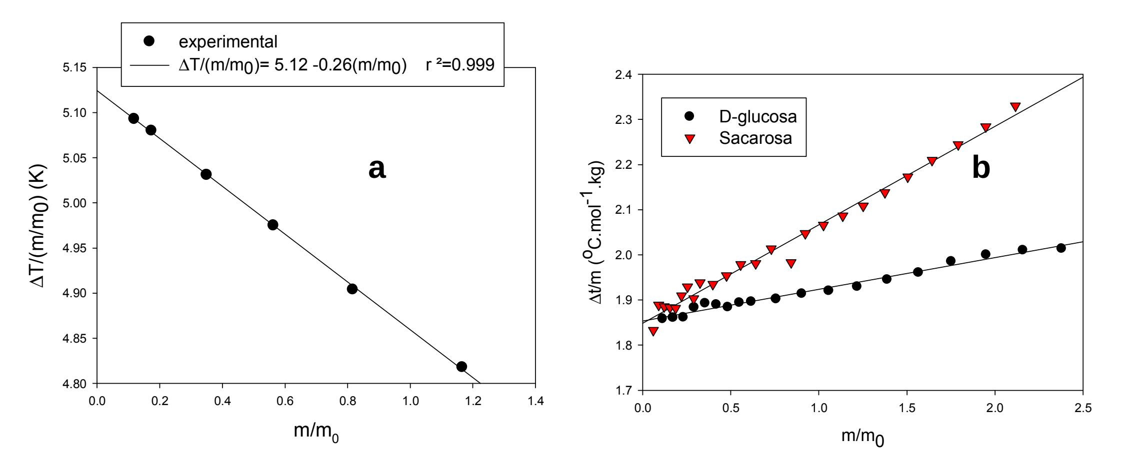


Fig. 11.6: *(a) Estimación de k_C a partir de medidas experimentales del descenso crioscópico en soluciones de benceno-CCl_4 (b) Constante crioscópica aparente ($\Delta t/m$) versus m para D-glucosa y sacarosa en sus soluciones acuosas. Observar que la ordenada al origen es independiente del soluto.*

El valor calculado para CCl_4 por este procedimiento es 5,12 K.molal^{-1}, en buen acuerdo con el obtenido con la Ec. 11.33. De la Fig. 11.6b, para el H_2O, k_C= 1,85°C.mol^{-1}.kg (ver Tabla 11.3).

Una de las aplicaciones tradicionales de las medidas del descenso crioscópico es la determinación del peso molecular medio de una sustancia.

En la Tabla 11.5 se listan medidas del descenso crioscópico de soluciones de ácido acético en benceno. El peso molecular promedio, calculado con el valor de k_C=5,10 K.molal^{-1} se puede observar que no es constante, sugiriendo que el número de partículas que compone la solución es variable. El peso molecular en soluciones diluidas es del orden del peso molecular fórmula (CH_3-COOH, M≅60) y se incrementa paulatinamente. Este incremento indica que en la solución el número de partículas disminuye por la formación de dímeros y aún de trímeros. La asociación del ácido acético se observa en todas las fases.

Tabla 11.5: *Medidas del descenso crioscópico de soluciones de ácido acético en benceno.*

%p/p	ΔT_c/K	$<M_2>$	%p/p	ΔT_c/K	$<M_2>$	%p/p	ΔT_c/K	$<M_2>$
0,201	0,0156	65,8	5,802	0,253	117,0	61,44	2,410	130,2
0,399	0,0277	73,5	14,25	0,608	119,6	97,56	3,644	133,3
0,895	0,0539	84,6	30,57	1,254	124,5	148,86	5,202	145,6
2,894	0,1472	100,5						

En la Tabla 11.5, la concentración de CH_3COOH se expresa en g de soluto cada 100 g C_6H_6. El peso molecular fórmula del ácido acético es 60. La lectura de esta tabla muestra que el peso molecular experimental $<M_2>$ es mayor que 60, indicando que la sustancia se asocia en fase líquida, con un número de partículas menor que la que correspondería de no existir este fenómeno. En la solución habrá monómeros y dímeros (M=120) en equilibrio. Pero si la concentración se incrementa, el valor experimental supera 120, sugiriendo que en soluciones concentradas existen dímeros y trímeros. Todas estas especies están en equilibrio en las distintas regiones de concentración. Por lo tanto,

evaluando la fracción de especies presentes puede evaluarse la constante de equilibrio de estas asociaciones. Para el caso simple de una disociación de un dímero A_2 en monómero A, si α es su grado de disociación, se debe verificar $<M_2>=\frac{M_{A_2}}{1+\alpha}$. A partir de este tipo de medidas pueden evaluarse constantes de dimerización y trimerización de la sustancia.

11.8.3 Ósmosis. Presión Osmótica. Hechos experimentales y aplicaciones

El fenómeno de la ósmosis, muy importante desde el punto de vista biológico, fue descubierto en 1748 por el abad y científico francés Jean-Antoine Nollet (1700-1770).

Considere el dispositivo de la Fig. 11.7,

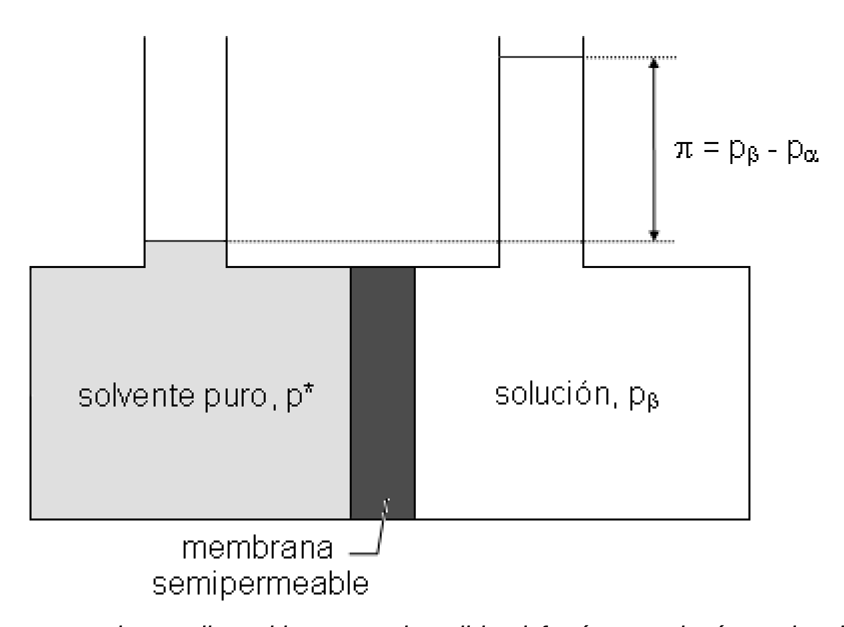


Fig. 11.7: *Esquema de un dispositivo para describir el fenómeno de ósmosis, donde se ha separado el solvente puro de su solución mediante una pared semipermeable.*

Los compartimientos están separados por una membrana semipermeable al **solvente –*es decir, no hay transferencia de soluto a través de ella*-.** Lo que se observa experimentalmente es el flujo espontáneo de solvente de la región donde su concentración es mayor (solvente puro en este caso) hacia donde su concentración es menor (solución). El ingreso del solvente muestra que, en la

región donde está la solución, se incremente la altura de la solución hasta que la presión hidrostática generada se opone al proceso. Este fenómeno se llama **ósmosis** y la presión que se desarrolla se denomina **presión osmótica π.**

La ósmosis es "*el fenómeno que describe el flujo espontáneo de un solvente puro desde una disolución a otra más concentrada cuando éstas están separadas por una membrana semipermeable (naturales o artificiales)*".

Por su parte, la presión osmótica (π) se define como "*la presión que debe aplicarse a una disolución concentrada para impedir el paso a ella de solvente, cuando las soluciones están separadas por una membrana **semipermeable perfecta***".

Un problema aparte es el tema de las ***membranas semipermeables***. En los estudios encarados por Nollet, se empleó vejiga de cerdo. Desde esa época, la tecnología de las membranas semipermeables evolucionó de manera considerable y en la actualidad es un aspecto muy importante en las tecnologías de purificación de aguas empleando el fenómeno de ósmosis inversa (o reversa), el cual fuera también observado por Nollet. Durante la Segunda Guerra Mundial, se desarrollaron membranas semipermeables de nitrato de celulosa para purificar aguas contaminadas con bacterias. Asimismo, el desarrollo de membranas semipermeables fue importante para tratamiento en diálisis (riñón artificial) y desalinización de aguas. Otras membranas semipermeables se han preparado en los últimos 40 años, como las fabricadas de acetato de celulosa (1962), poliamida y cloruro de polivinilo, policarbonato (1963), polipropileno, politetrafluoroetileno (1970), polisulfon (1979), fluoruro de polivinilideno (1980), poliéster (1980). La mayoría de las membranas son materiales poliméricos por su bajo costo y la maleabilidad del material, algunos como el polisulfon pueden operar hasta 90°C y 15 bar. Además, en procesos de desalinización poseen una ventaja importante desde el punto de vista energético.

La presión osmótica depende tanto de la concentración de soluto como de la temperatura. En las Tablas 11.6 y 11.7 se muestran estos efectos.

Tabla 11.6: *Efecto de la concentración para disoluciones de sacarosa en agua a 20^0C. La concentración de sacarosa se expresa en gramos de soluto cada 100 g de agua.*

c	π/torr	π/c
1	535	535
2	1016	508
2,74	1518	554
4	2082	521
6	3075	513

Tabla 11.7: *Efecto de la temperatura. Solución de trabajo c = 1 g de sacarosa cada 100g de H_2O*

T/K	π/Torr	π/T
280,0	505	1,80
286,9	525	1,83
295,2	548	1,85
305,2	544	1,79
309,2	567	1,83

En la Fig. 11.8 se representan los resultados de la presión osmótica listados en las Tablas 11.6 y 11.7.

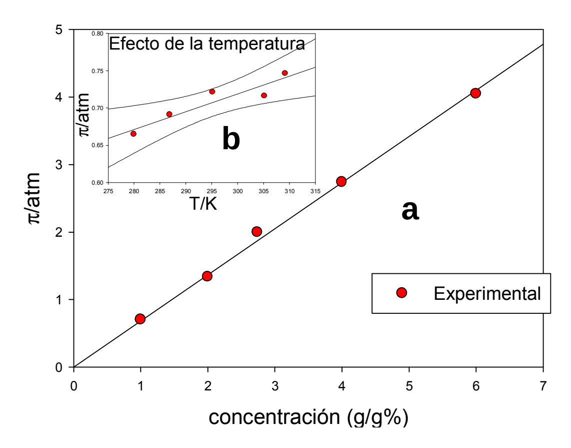


Fig. 11.8: *(a) Efecto de la concentración sobre la presión osmótica. T=293 K. La concentración se expresa en g de sacarosa cada 100 g de agua (b) efecto de la temperatura sobre una solución de 1 g de sacarosa cada 100 g de agua.*

Puede observarse que la presión osmótica se incrementa de manera proporcional con la concentración a temperatura constante y a la vez, a concentración constante aumenta con la temperatura.

Este comportamiento le llevó a Van't Hoff a proponer la siguiente relación empírica

$$\pi = \text{constante.c.T} \qquad \textbf{11.34}$$

Donde c se expresa en unidades de *molaridad*, y T es la temperatura en K. Esta se conoce como la ecuación de Van't Hoff para la presión osmótica y es la que resulta adecuada para describir el fenómeno en soluciones diluidas.

Nota histórica:

Van't Hoff estudió el problema en soluciones de no electrolitos y de sales (electrolitos).
Empleando medidas de presiones osmóticas de soluciones de no electrolitos evaluó el valor de la constante. Así, en soluciones de sacarosa (M_2=342) disuelta en 1 kg de agua, de la cual se conoce su densidad, determinó la presión osmótica para distintas cantidades de soluto a la misma temperatura. Así, en soluciones que contienen 1 g de sacarosa (densidad de la solución, 1,006 g.cm^{-3}) la concentración molar c=0,029 M permite evaluar la constante de la Ec. 11.34. A 20°C, la presión osmótica medida fue de 535 Torr. Luego, el valor de la constante=π/c.T = 0,08178 L.atm.K^{-1}.mol^{-1}. Las medidas muestran que el valor de la constante coincide con R, la constante general de los gases. Luego, la ecuación para la presión osmótica propuesta por Van't Hoff fue π=c.R.T.
Esta ecuación es similar a la del gas ideal, pues recordando que p.V=n.RT, y definiendo c=n/V, resulta, p=c.RT. La comparación entre los valores de la presión osmótica que se detallan en la Tabla 11.7a correspondiente a las soluciones de concentración c=0,029 M, es tan importante, que Van't Hoff concluyó con una analogía muy peligrosa, al aplicar la teoría cinética de los gases para contar el diferente número de colisiones que realizan las moléculas de un lado y del otro de la membrana semipermeable.
Esta comparación es incorrecta, y desde el punto de vista pedagógico sirve para entender los límites de las explicaciones basadas en analogías, aún cuando exista una concordancia sorprendente entre el hecho experimental y el modelo propuesto.

11.8.4 Análisis termodinámico de la presión osmótica

Para la demostración de la Ec. 11.34 consideraremos un sistema como el esquematizado en la Fig. 11.7 en condiciones de temperatura constante.

La tendencia espontánea a transferir solvente de la manera indicada, se debe a que el potencial químico (visto también desde la presión del solvente puro, p*) es mayor que en la solución (donde la presión es menor como consecuencia de la presencia del soluto, p).

Si se desea evitar la transferencia de solvente, del lado de la solución la presión debe incrementarse desde el valor de la presión del vapor del solvente en un valor igual a la presión osmótica.

En estas condiciones (impidiendo que el proceso ocurra en forma espontánea),

la nueva presión será p + π. Ahora bien, los potenciales químicos del solvente puro y del solvente en la solución son iguales, es decir μ_A^* (T, p^*) = μ_A(x, T, p_β=p + π). El incremento del potencial químico en la solución se puede evaluar recordando:

$$\mu_A^*(T, p^*) = \mu_A(T, p_\beta) = \mu_A(T, p) + \int_p^{p+\pi} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T dp \qquad \textbf{11.35}$$

Luego, $$\mu_A^*(T, p^*) - \mu_A(T, p) + \int_p^{p+\pi} \overline{V}_A dp \qquad \textbf{11.36}$$

Como el cambio del volumen molar parcial del solvente con la presión no es significativo. Por lo tanto $\int_p^{p+\pi} \overline{V}_A dp = \overline{V}_A \pi$. Además,

$$\mu_A^*(T, p^*) = \mu^\Theta + RT.\ln\frac{p^*}{p^\Theta} \qquad \text{y} \qquad \mu_A(T, p) = \mu^\Theta + RT.\ln\frac{p}{p^\Theta}$$

Luego, restando estas expresiones e introduciendo el resultado de la integración, conduce a

$$RT.\ln\frac{p^*}{p} = \overline{V}_A \pi \Rightarrow\Rightarrow \pi = -\frac{RT}{\overline{V}_A}\ln\frac{p}{p^*} \qquad \textbf{11.37}$$

Esta ecuación es general y no depende del carácter ideal o no ideal de la solución.

Si se admite comportamiento ideal de la solución

$$\pi = -\frac{RT}{\overline{V}_A}\ln x_A \qquad \textbf{11.38}$$

Recordando que ln x_A = ln (1-x_B) ≈ - x_B +..

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}_A} x_B \qquad \textbf{11.39}$$

Pero en una solución diluida $x_B \approx n_B/n_A$ y $V_{sol} = n_A V_{A,m} + n_B V_{B,m} \approx n_A V_{A,m}$. Luego,

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}_A}\frac{n_B}{n_A} \approx c.RT \qquad \textbf{11.40}$$

Esta es la ecuación de Van't Hoff para la presión osmótica.

Es posible reescribir esta ecuación de la siguiente manera

$$\pi = \frac{RT}{V_{sol}}\frac{w_B}{< M_B >} \qquad \textbf{11.41}$$

Determinación de pesos moleculares

La Ec. 11.42, reordenada a partir de la Ec. 11.41, muestra que las medidas de presión osmótica sirven para medir pesos moleculares de solutos.

$$\pi = \frac{RT}{V_{sol}} \frac{w_B}{< M_B >} \Rightarrow < M_B > = \frac{RT}{\pi . V_{sol}} w_B = \frac{RT}{\pi} .c' \Rightarrow con \Rightarrow c' = \frac{w_B}{V_{sol}} \qquad \textbf{11.42}$$

La concentración c' se expresa en gramos de soluto por litro de solución.

Ejemplo de aplicación de la Ec. 11.42:

Al disolver 20 g de una macromolécula en 1 L de agua, se registra un aumento de la columna de solución de Δh = 7,78 cm a 25°C. Calcular la presión osmótica y el peso molecular promedio de la macromolécula. Considere que la densidad de la solución es la del solvente puro (1 $g.cm^{-3}$).

Por hidrostática general,

$$\pi = \Delta h.g.\delta = 7{,}78x980{,}7x1(dinas.cm^2) = 7629{,}8 dinas.cm^2 = 7{,}53x10^{-3} atm$$

La concentración c'=20 $g.L^{-1}$. Luego aplicando

$$< M_B > = \frac{RT}{\pi} .c' = \frac{20x0{,}08205x298}{7{,}53x10^{-3}} = 65000 g.mol^{-1}$$

En soluciones de macromoléculas, la relación $\frac{\pi}{c'} = \frac{RT}{< M_B >} + B_2.c' + B_3.c'^2$, que es el equivalente al desarrollo del virial para esta propiedad. Los coeficientes de este desarrollo pueden ser positivos o negativos. La representación de $\frac{\pi}{c'}$ versus c', permite obtener todos los parámetros de esta relación. A los coeficientes se les llama del virial.

11.8.5 Relación entre las propiedades coligativas.

Todas estas propiedades están entre sí coligadas, y basta con enunciar la ley de Raoult para que queden identificadas.

Hemos visto que

Presión osmótica: $$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_A} \ln \frac{p}{p^*} \Rightarrow\Rightarrow \ln \frac{p^*}{p} = \frac{\pi . \bar{V}_A}{RT} = \frac{p^* - p}{p^*}$$

Descenso crioscópico: $\Delta T_c = -\frac{RT_f^2}{\Delta H_f^*} \ln \frac{p}{p*}$

Aumento ebulloscópico: $\Delta T_e = -\frac{RT_e^2}{\Delta H_e^*} \ln \frac{p}{p*}$

Finalmente, $\Rightarrow \frac{\pi \overline{V}_A}{RT} = \frac{\Delta T_c . \Delta H_f^*}{RT_f^2} = \frac{\Delta T_e . \Delta H_e^*}{RT_e^2}$

11.8.6 Ósmosis inversa

Este es un procedimiento muy importante desde el punto de vista industrial como en ciencias de la salud.

En el caso de la potabilización de aguas salobres, se emplea para obtener aguas libre de sales y contaminantes (químicos y biológicos) que pueden ocasionar daños en sistema industriales o afectan la calidad de las aguas potables.

El proceso en principio, consiste en aplicar una presión superior a la presión osmótica, con lo que se fuerza la transferencia en sentido opuesto al flujo espontáneo.

Para tratar aguas salobres, de uso industrial, se suele trabajar a presiones del orden de los 400 a 500 psi (1psi = 0,068046 atm). La técnica requiere bajo consumo de energía (del orden de 1,3 kWh/m^3 de agua tratada) y puede emplearse para tratar aguas de mar (en cuyo caso por problemas de corrosión se empelan equipos de bronce aleado con Al).

Los tipos de membranas que se emplean dependen del tipo de uso. En términos muy generales,

- ✓ *Aguas de desecho o contaminadas*: se emplean membranas de acetato de celulosa en espiral, que presenta una tolerancia adecuada a los iones cloruro y es de bajo costo inicial.
- ✓ *Aguas con impurezas de difícil manejo*: se emplean membranas de poliamidas, que son fáciles de limpiar en condiciones severas de pH y temperatura.

En cuanto al costo, un ejemplo puede servir para comparar procedimientos basados en la ósmosis inversa y la destilación.

Nuestro interés es calcular la relación de energía entre ambos grandes tipos de procedimientos para desalinizar 1 L de agua de mar a 20°C. En 1 L de agua de mar el número de moles de soluto es aproximadamente 1,1.

a.- ósmosis inversa

La presión osmótica π=1,1×0,082 L.atm.K^{-1}.mol^{-1}x293K/1 L≈ 26 atm

La energía que se debe gastar para esta transferencia de 1 L de agua de mar asciende a 2624 J.

b.- destilación

Si se recuerda que la entalpía molar de vaporización del agua es 586 cal.g-1 a 20°C, la energía requerida para vaporizar 1 kg de agua desde la solución, es 586x1000=2,5x10^6 J. La relación de energía que se debe gastar para obtener agua libre de sales, muestra que la destilación requiere aproximadamente un consumo 933 veces superior a la ósmosis inversa.

11.9 Propiedades coligativas de soluciones de electrolitos. Descenso crioscópico y factor i de van't Hoff.

Las propiedades coligativas de las soluciones de electrolitos se apartan de los valores observados para soluciones de no electrolitos de la misma concentración, siendo sus valores sistemáticamente mayores.

Este hecho experimental le llevó a van't Hoff a corregir empíricamente las expresiones conocidas de las propiedades coligativas. Así, si π_{NE} es la presión osmótica de una solución de un no electrolito y π_E es la correspondiente a la de un electrolito en soluciones *de la misma concentración*, a la relación entre ellas se le conoce como el factor i de van't Hoff.

$$\pi_E = i\pi_{NE} = i \cdot c\,RT \qquad \textbf{11.43}$$

En el caso del descenso crioscópico la equivalente a la Ec. 11.43 es la siguiente

$$\Delta T_c = i \cdot k_c m \qquad \textbf{11.44}$$

Este apartamiento se observa en todas las propiedades coligativas, de manera que si PC_E y PC_{NE} fuesen las propiedades coligativas observadas en soluciones de electrolitos y no electrolitos de la misma concentración,

entonces, las Ec. 11.43 o Ec. 11.44 se pueden expresar como

$$PC_E = i \cdot PC_{NE} \qquad \textbf{11.45}$$

El factor i de van't Hoff es función de la concentración y la naturaleza del electrolito. La experiencia muestra este factor disminuye con el aumento de la concentración.

En la Tabla 11.8 se presentan valores experimentales observados para el descenso crioscópico en soluciones acuosas de etilenglicol (no electrolito de muy baja volatilidad), KCl, $BaCl_2$ e $FeCl_3$ en un amplio intervalo de concentraciones.

Tabla 11.8: *Descenso crioscópico en soluciones acuosas de electrolitos. (Fuente: CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide Editor, 89th Edition, 2008-2009)*

Etilen glicol			KCl			$BaCl_2$			$FeCl_3$		
m	c	ΔT_c	m	c	ΔT_c	m	c	ΔT_c	m	c	ΔT_c
0,081	0,080	0,15	0,067	0,067	0,23	0,024	0,024	0,12	0,031	0,031	0,21
0,163	0,161	0,30	0,135	0,135	0,46	0,049	0,048	0,23	0,062	0,062	0,39
0,329	0,322	0,61	0,274	0,271	0,92	0,098	0,098	0,46	0,126	0,125	0,75
0,498	0,484	0,92	0,415	0,409	1,38	0,149	0,148	0,69	0,191	0,189	1,15
0,671	0,646	1,24	0,559	0,549	1,85	0,200	0,199	0,93	0,257	0,255	1,56
0,848	0,809	1,58	0,706	0,691	2,32	0,253	0,251	1,18	0,324	0,321	2,00
1,028	0,972	1,91	0,856	0,835	2,80	0,307	0,303	1,44	0,394	0,388	2,48
1,213	1,136	2,26	1,010	0,980	3,29	0,361	0,357	1,70	0,464	0,457	2,99
1,401	1,299	2,62	1,166	1,127	3,80	0,418	0,412	1,98	0,536	0,526	3,57
1,593	1,464	2,99	1,327	1,276	4,30	0,475	0,468	2,27	0,610	0,597	4,19
1,790	1,628	3,37	1,490	1,426	4,81	0,534	0,524	2,58	0,685	0,669	4,85
2,197	1,959	4,16	1,829	1,733	5,88	0,655	0,641	3,22	0,841	0,817	6,38
2,623	2,292	5,01				0,782	0,763	3,92	1,004	0,969	8,22
3,069	2,626	5,91				0,915	0,889	4,69	1,174	1,126	10,45
3,537	2,962	6,89							1,353	1,289	13,08
4,028	3,300	7,93							1,541	1,457	16,14
5,088	3,981	10,28							1,947	1,810	23,79
6,265	4,669	13,03							2,398	2,189	33,61
7,582	5,364	16,23							2,901	2,595	49,16

En la Fig. 11.9 se presentan en forma gráfica los comportamientos observados en soluciones de m < 2.

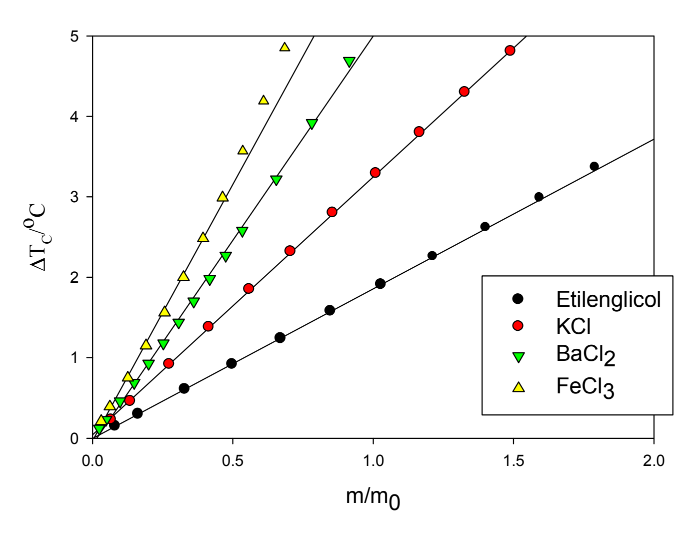


Fig 11.9: *Descenso crioscópico en soluciones de electrolitos comparadas con las observadas en soluciones de etilenglicol (Fuente: D.R. Lide Ed, CRC Handbook of Chemistry and Physics (89th Ed, 2008-2009).*

El etilenglicol puede tomarse como un no electrolito a los efectos de este análisis. Como puede apreciarse en la Fig. 11.9, las pendientes de las dependencias lineales representadas aumenta al pasar de etilenglicol a $FeCl_3$. Sus valores se presentan en la Tabla 11.9 y fueron calculados en soluciones de concentración menor a 0,5 molal.

El comportamiento observado en las soluciones de electrolitos hay que asociarlo con el número de partículas (iones en este caso) que aportan los electrolitos al incorporarse al solvente (H_2O). Los iones, como partículas cargadas, interaccionan electrostáticamente entre ellas y las moléculas del solvente. En el caso de soluciones acuosas de $BaCl_2$ y el $FeCl_3$ las cargas de los iones Ba^{+2} e Fe^{+3} juegan un papel importante, como se observa aún en soluciones diluidas.

Tabla 11.9: *Valores de las pendientes y su relación respecto de la de etilenglicol evaluadas en soluciones acuosas*.

Soluto	etilenglicol	KCl	$BaCl_2$	$FeCl_3$
$\frac{\Delta T_c}{m} / K.mol^{-1}kg$	1,86	3,20	5,08	6,38
$\frac{\Delta T_c}{m} / 1,86$	1	1,72	2,73	3,43
$\lim_{m \to 0} i$	1	2	3	4

En el caso de etilenglicol, la pendiente observada es la constante crioscópica del agua, tal como se muestra en la Tabla 11.3.

El estudio del factor i de van't Hoff en soluciones más diluidas se indica en la Tabla 11.9. Este problema será analizado en el Capítulo 14.

CAPÍTULO 12

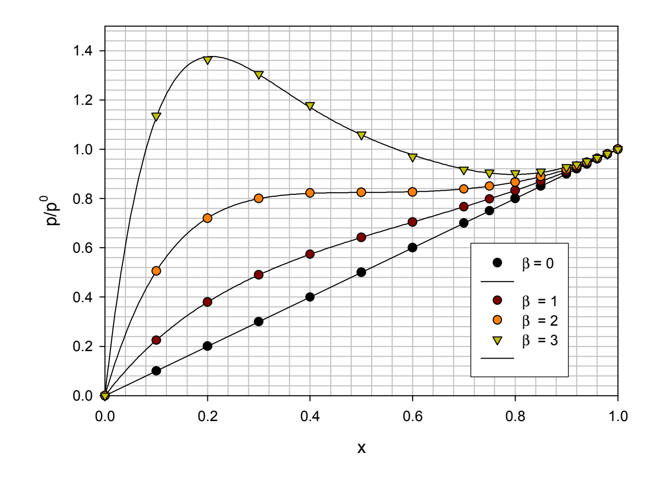
TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

IDEALES Y REALES

ACTIVIDAD MODELO DE

VAN LAAR PARA SOLUCIONES REALES

Comportamiento de la presión normalizada en términos del modelo de Van Laar



Capítulo 12

12.1 Termodinámica de las soluciones ideales.

En capítulos previos se introdujeron las ideas básicas para elaborar el análisis sistemático requerido para tratar estos sistemas. Consideremos una solución constituida por especies químicas no reactivas, de manera que éste sea su número de componentes (Fig. 12.1). En la fase gaseosa, las fracciones molares las indicaremos como y_i, sus fugacidades como f_k y sus potenciales químicos como $\mu_k(g)$, En la solución, las fracciones molares se indicarán como x_k y sus potenciales químicos $\mu_k(sol)$. El vapor puede considerarse real para este análisis, de manera que conviene trabajar con su fugacidad.

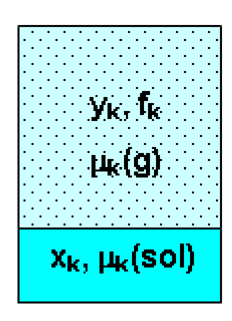


Fig. 12.1: *Equilibrio entre una solución y su vapor.*

Si el sistema alcanzó el equilibrio a la temperatura T y una presión total p, entonces los potenciales químicos de la especie k-ésima en cada fase deben ser iguales:

$$\mu_k(sol) = \mu_k(g) = \mu_k^\Theta + RT\ln\frac{f_k}{p^\Theta} \qquad \textbf{12.1}$$

La Ec. 12.1 nos permite conocer cómo debe evolucionar el potencial químico de cada componente en la solución monitoreando la fase vapor. En el caso que el componente exista como líquido puro, con un potencial químico μ_k*, entonces podrá escribirse como

$$\mu_k^*(sol) = \mu_k(g) = \mu_k^\Theta + RT\ln\frac{f_k^*}{p^\Theta} \qquad \textbf{12.2}$$

con f_k* indicando la fugacidad del k-ésimo componente puro.

Como las soluciones, dependiendo del sistema, se preparan trabajando con las

sustancias liquidas y/o sólidas, conviene referir todos los cambios del potencial químico a algún valor de potencial químico que prescinda del estado estándar del vapor.

Si en el laboratorio se preparan soluciones a partir de líquidos puros, es más sencillo conocer la composición en la fase líquida que conocer la composición del vapor con métodos analíticos convencionales. En este caso, el potencial químico del componente en una solución dada (de composición x_k)

$$\mu_k(sol) - \mu_k^* = RT \ln \frac{f_k}{f_k^*} \qquad \textbf{12.3}$$

Así escrito, para el potencial químico del componente k-ésimo en la solución se toma como valor de ***referencia*** el valor que posee como sustancia pura. En el caso de considerar comportamiento ideal de la sustancia gaseosa, debe valer

$$\mu_k(sol) = \mu_k^* + RT.\ln \frac{p_k}{p_k^*} \qquad \textbf{12.4}$$

Sin embargo, éste no es el único modo de ***describir*** el potencial químico de este componente en la solución. El problema puede generalizarse, proponiendo que existe para cada sustancia al menos un estado particular o de referencia del componente k-ésimo para el cual la fugacidad toma el valor de $f°_{k,ref}$ y su potencial químico el valor $\mu°_{k,ref}$. Luego

$$\mu_{k,ref}^0 = \mu_k^\Theta + RT \ln \frac{f_{k,ref}^0}{p^\Theta} \qquad \textbf{12.5}$$

De esta manera,

$$\mu_k(sol) = \mu_{k,ref}^0 + RT \ln \frac{f_k}{f_{k,ref}^0} \qquad \textbf{12.6}$$

Este estado de referencia puede elegirse en función de la practicidad o requerimiento del problema asociado con el sistema en estudio. Puede haber varias opciones para elegir estados de referencias.

Como el potencial químico μ_k(sol) es una función de estado del sistema, su valor es completamente independiente de cual sea la naturaleza del estado de referencia elegido. Sin embargo, es importante señalar que la elección de un estado de referencia entre los posibles, es una comodidad para el que realiza

el estudio (formas sencillas de las ecuaciones de trabajo, accesibilidad de medidas, etc.). Debemos indicar, que si el componente i-ésimo existe como líquido puro, entonces $\mu^0_{k,ref} = \mu^*_k$ y $f^0_{k,ref} = f^*_k$.

Llamaremos *solución ideal* a aquélla para la cual se cumpla la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones. En este caso, se cumple

$$f_k = x_k f^*_k \qquad \text{y} \qquad \mu_k(sol) = \mu^*_k + RT.\ln x_k \qquad \textbf{12.7}$$

Si los vapores se comportan como una mezcla ideal, entonces $f_k = p_k$, siendo p_k la presión parcial de ese componente sobre la solución cuya fracción molar es x_k en dicho componente. En esta situación, $p_k = x_k p^*_k$, que es la forma estándar de escribir la ley de Raoult.

La definición establecida por la Ec. 12.7 tiene algunas consecuencias que deben analizarse.

La manera en que la presión de vapor de cada componente se adapta a los cambios de concentración en la fase líquida está definida por la relación de Gibbs-Duhem. En efecto, $\sum n_k d\mu_k = 0$ a T y p constantes. Así para un sistema de dos componentes,

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Como a T constante

$$d\mu_1 = RTd \ln f_i \Rightarrow\Rightarrow n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2 = 0 \Rightarrow\Rightarrow x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 = 0 \qquad \textbf{12.8}$$

Pero,

$$d \ln f_i = \frac{\partial \ln f_i}{\partial x_i} .dx_i \qquad \textbf{12.9}$$

Reemplazando,

$$x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} .dx_1 = -x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} .dx_2 \Rightarrow\Rightarrow x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} = x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \Rightarrow\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right) = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2}\right) \qquad \textbf{12.10}$$

Esta última relación indica que lo que se observe en un componente también debe verificarse en el otro. Los comportamientos de los componentes no son independientes entre sí. A la Ec. 12.10 se le conoce como la relación de Duhem-Margules.

Consideremos una solución en la que el componente 1 cumple con la ley de

Raoult en todo el intervalo de concentraciones: $f_1 = x_1 f_1^*$, vale la pregunta sobre qué debe esperarse para el componente 2.

Si la Ec. 12.7 pero en su forma logarítmica, se introduce en la relación de Duhem-Margules,

$$\ln f_1 = \ln x_1 + \ln f_1^* \Rightarrow\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right) = 1 \Rightarrow\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2}\right) = 1 \qquad \textbf{12.11}$$

La integración de la última igualdad toma la forma $\ln f_2 = C + \ln x_2$, donde C es una constante a determinar. Si el componente 2 existe como líquido puro, para x_2=1, f_2=f_2*. Luego,

$$\ln f_2 = \ln x_2 + \ln f_2^* \Rightarrow\Rightarrow f_2 = x_2 . f_2^* \qquad \textbf{12.12}$$

Como puede observarse, el segundo componente también cumple con la ley de Raoult.

En términos de las presiones parciales –admitiendo comportamiento ideal del vapor-, y haciendo empleo de la ley de Dalton, p_i=y_i.P con P=p_1+p_2, la relación de Duhem-Margules toma la forma,

$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial \ln x_1}\right) = \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln x_2}\right) \qquad \textbf{12.13}$$

12.1.1 Cambio de volumen asociado con la formación de una solución ideal.

Hemos visto, $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ para cualquiera de los dos componentes.

Como ya sabemos

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = \overline{V}_1 = \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial p}\right)_T = \overline{V}_1* \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T = \overline{V}_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T = \overline{V}_2*$$

En consecuencia, el volumen inicial $V_{inicial} = n_1\overline{V}_1^* + n_2\overline{V}_2^*$ y volumen final, $V_{final} = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2$. Pero como los volúmenes molares parciales antes y después de la mezcla son iguales, resulta que el **no debe existir cambio de volumen al mezclar dos líquidos que dan lugar a la formación de una solución ideal**.

12.1.2 Efectos térmicos asociados con la formación de una solución ideal.

Sabemos, $\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^*}{T} + R\ln x_i$ para cualquiera de los dos componentes.

Como ya sabemos

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_1}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\overline{H}_1}{T^2} = \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_1^*}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\overline{H}_1^*}{T^2} \Rightarrow \overline{H}_1 = \overline{H}_1^* \qquad \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_2}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\overline{H}_2}{T^2} = \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_2^*}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\overline{H}_2^*}{T^2} \Rightarrow \overline{H}_2 = \overline{H}_2^*$$

En consecuencia las entalpías en el estado inicial y final, son iguales. Luego la mezcla de dos líquidos **que dan lugar a la formación de una solución ideal no va acompañada con cambios entálpicos.** El proceso, que ocurre a presión constante, es también adiabático.

12.1.3 Cambios de energía libre y de entropía

Como la mezcla es un proceso irreversible, en condiciones adiabáticas, el proceso debe ir acompañado con un aumento de entropía del universo. Por lo tanto,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T.\Delta S$$

El aumento de energía libre será resultado de la diferencia entre los valores en el estado final e inicial.

$$G_i = \sum n_i \mu_i^* \qquad G_f = \sum n_i(\mu_i^* + RT\ln x_i) \quad \Delta G = \sum n_i RT\ln x_i = -T\Delta S$$

De la última relación, se obtiene

$$\Delta S = R\sum n_i \ln x_i \Rightarrow\Rightarrow \frac{\Delta S}{n} = \Delta S_m = -R\sum x_i \ln x_i$$

Observar que estas ecuaciones son exactamente las mismas que las deducidas para una mezcla de gases ideales. En la Fig. 12.2 se esquematizan estos resultados como función de la composición.

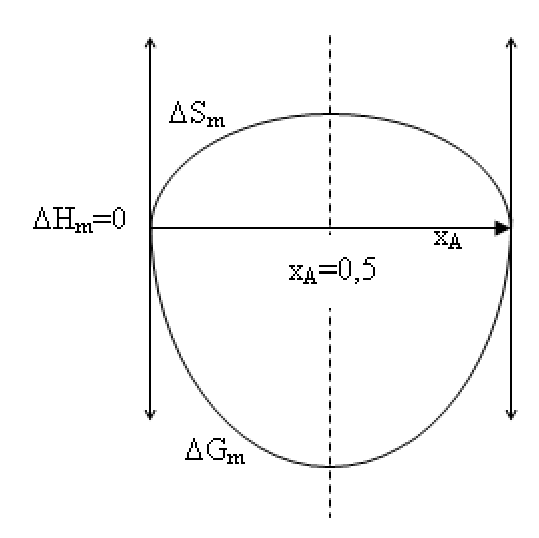


Fig. 12.2: *Comportamiento de ΔH_m, ΔS_m y ΔG_m como función de la fracción molar en la solución. Estas dos funciones presentan un máximo y un mínimo para $x_1=x_2=0,5$.*

El comportamiento de las funciones termodinámicas es exactamente el mismo que el discutido para mezcla de gases ideales.

El proceso de mezcla de líquidos para dar una solución ideal es adiabático, y al no existir cambio de volumen, el trabajo neto es nulo. Luego, no debe existir cambio de energía interna ($\Delta U=0$).

Desde el punto de vista molecular, al ser un proceso isotérmico, no existen cambios en la energía cinética molecular promedio. En consecuencia, si $\Delta U=0$, entonces tampoco deben existir cambios en la energía potencial promedio del sistema. ***En consecuencia, reemplazar alrededor de una partícula las moléculas de un componente por las del segundo no introduce cambios en la energía potencia total del sistema, esto es, una molécula del tipo 1, en promedio, no "distingue" si está rodeada por moléculas del tipo 1 o del tipo 2.***

12.2 Solubilidad ideal. Dependencia de la solubilidad con la temperatura y la presión

Cuando una sustancia sólida se disuelve en otra líquida, la extensión del proceso queda limitada por su **solubilidad**, es decir ***la máxima cantidad de este sólido que es admitido por una masa determinada de líquido a una determinada presión y temperatura*.**

En general, la solubilidad cambia con la temperatura y la presión y con la naturaleza del líquido en la que se disuelve la sustancia sólida a saturación.

Consideremos un sistema formado por dos componentes A y B, y analicemos el proceso en la que A sólido cristalino se disuelve en una cantidad de B líquido hasta saturación (x_A).

A(c) + n B(l) → A(x_A)   c=sólido cristalino

Este proceso va acompañado de cambios térmicos y de volumen.

12.2.1 Solubilidad ideal

La solubilidad ideal es la máxima cantidad de A que puede disolverse en una masa de un líquido dado a una determinada presión y temperatura en la que se cumplen las siguientes condiciones

a.- la solución resultante es ideal (cumple con la ley de Raoult)

b.- la solubilidad es independiente de la naturaleza del líquido B en la que se disuelve A, es decir, x_A es siempre la misma y sólo depende de las propiedades de A.

La condición de equilibrio para A exige que $\mu_{A(c)} = \mu_{A(sol)}$. Cualquier cambio en la temperatura y la presión introduce un cambio en el potencial químico de manera que se debe cumplir: $d\mu_{A(c)} = d\mu_{A(sol)}$

En consecuencia,

Para el sólido

$$d\mu_{A(c)} = \overline{V}_{A(c)}.dp - \overline{S}_{A(c)}.dT$$

Para A en la solución (que se supone ideal)

$$d\mu_{A(sol)} = \overline{V}_{A(sol)}.dp - \overline{S}_{A(sol)}.dT + RTd\ln x_A$$

En este caso, es necesario considerar que la concentración es una variable a tener en cuenta en la descripción de las propiedades de la solución.

Luego,

$$d\mu_{A(sol)} - d\mu_{A(c)} = 0 \Rightarrow\Rightarrow d\ln x_A = \frac{\overline{V}_{A(c)} - \overline{V}_{A(sol)}}{RT}.dp + \frac{\overline{S}_{A(sol)} - \overline{S}_{A(c)}}{RT}.dT \quad \textbf{12.14}$$

Esta última ecuación es equivalente a

$$d\ln x_A = \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B}.dp + \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B}.dT \qquad \textbf{12.15}$$

La comparación directa, muestra que

$$d\ln x_A = \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B}.dp + \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B}.dT = \frac{\overline{V}_{A(c)} - \overline{V}_{A(sol)}}{RT}.dp + \frac{\overline{S}_{A(sol)} - \overline{S}_{A(c)}}{RT}.dT$$

Luego,

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B} = \frac{\overline{V}_{A(c)} - \overline{V}_{A(sol)}}{RT} \qquad \textbf{12.16}$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = \frac{\overline{S}_{A(sol)} - \overline{S}_{A(c)}}{RT} \qquad \textbf{12.17}$$

La condición de equilibrio establece que $\mu_{A(c)} = \mu_{A(sol)}$. Luego

$$\overline{H}_{A(c)} - T.\overline{S}_{A(c)} = \overline{H}_{A(sol)} - T.\overline{S}_{A(sol)} \Rightarrow\Rightarrow \overline{S}_{A(sol)} - \overline{S}_{A(c)} = \frac{\overline{H}_{A(sol)} - \overline{H}_{A(c)}}{T} \qquad \textbf{12.18}$$

De esta manera,

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = \frac{\overline{H}_{A(sol)} - \overline{H}_{A(c)}}{RT^2} \qquad \textbf{12.19}$$

Como la solución cumple con la ley de Raoult, debemos hacer algunas consideraciones. En primer lugar, si se mezclan A y B como líquidos, entonces no deberían observarse ni cambios de volumen ni de entalpía al formarse la solución ideal. Pero resulta que el componente A es sólido. Sin embargo, podemos imaginar el siguiente proceso para analizar qué factores influyen sobre la solubilidad ideal. Este proceso involucra pasar por el estado de A(l) a la misma temperatura y presión del proceso en estudio, tal como se esquematiza a continuación:

ΔH , ΔV
A(c) + nB(l) ⟶ A(x_A) a T y p constantes
ΔH_f
ΔV_f
$\Delta H_{mezcla}=0$
$\Delta V_{mezcla}=0$
A(l) + nB(l)

El cambio de volumen en la disolución de A(c) coincide con el aumento de volumen durante la fusión. De manera similar, el aumento de entalpía del proceso global coincide con la entalpía de fusión. Además se cumple que

$$\overline{V}_{A(l)} = \overline{V}_{A(sol)} \qquad \text{y} \qquad \overline{H}_{A(L)} = \overline{H}_{A(sol)}$$

Estas expresiones deben introducirse en aquéllas que describen la dependencia de la solubilidad con la presión y la temperatura.

12.2.2 Efecto de la presión

Introduciendo las condiciones de solución ideal

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B} = \frac{\overline{V}_{A(c)} - \overline{V}_{A(sol)}}{RT} = \frac{\overline{V}_{A(c)} - \overline{V}_{A(l)}}{RT} = -\frac{\Delta \overline{V}_{fusión,A}}{RT} \qquad \textbf{12.20}$$

En la mayoría de las sustancias, en la fusión se incrementa el volumen, de manera que si se incrementa la presión, la solubilidad ideal debe disminuir.

12.2.3 Efecto de la temperatura

De manera similar al planteo previo,

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = \frac{\overline{H}_{A(sol)} - \overline{H}_{A(c)}}{RT^2} = \frac{\overline{H}_{A(l)} - \overline{H}_{A(c)}}{RT^2} = \frac{\Delta \overline{H}_{fusión,A}}{RT^2} \qquad \textbf{12.21}$$

La fusión es un proceso endotérmico. Por lo tanto, al incrementar la temperatura, la solubilidad ideal debe aumentar.

La Ec. 12.21 que describe la dependencia de la solubilidad ideal con la temperatura se puede integrar. Los límites de integración serán x_A=1, correspondiente a la temperatura de fusión de A puro y x_A, que corresponde a la solubilidad ideal a la temperatura T. Obsérvese que la solubilidad ideal sólo depende de las propiedades de A.

Luego,

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = \frac{\Delta \overline{H}_{fusión,A}}{RT^2} \Rightarrow\Rightarrow \ln x_A = -\int_{T_{f_A}}^{T} \frac{\Delta \overline{H}_{fusión,A}}{RT^2}\, dT \qquad \textbf{12.22}$$

Una expresión similar vale para la sustancia B.

$$\left(\frac{\partial \ln x_B}{\partial T}\right)_{p,n_A} = \frac{\Delta \overline{H}_{fusión,B}}{RT^2} \Rightarrow\Rightarrow \ln x_B = -\int_{T_{f_B}}^{T} \frac{\Delta \overline{H}_{fusión,B}}{RT^2} dT \qquad \textbf{12.23}$$

En el proceso de integración hay que considerar si la entalpía de fusión de estas sustancias depende o no de la temperatura.

El caso más sencillo es suponer que $\Delta H_{m,fusión}$ no depende de la temperatura. En esta situación, las integraciones conducen a las expresiones siguientes:

- ✓ *Para la solubilidad ideal de A:*

$$\ln x_A = \frac{\Delta \overline{H}_{fusión,A}}{R}\left(\frac{1}{T_{f_A}} - \frac{1}{T}\right) \Rightarrow\Rightarrow x_A = e^{\frac{\Delta \overline{H}_{fusión,A}}{RT_{f_A}}} . e^{-\frac{\Delta \overline{H}_{fusión,A}}{RT}} . \qquad \textbf{12.24}$$

- ✓ *Para la solubilidad ideal de B:*

$$\ln x_B = \frac{\Delta \overline{H}_{fusión,B}}{R}\left(\frac{1}{T_{f_B}} - \frac{1}{T}\right) \Rightarrow\Rightarrow x_B = e^{\frac{\Delta \overline{H}_{fusión,B}}{RT_{f_B}}} . e^{-\frac{\Delta \overline{H}_{fusión,B}}{RT}} . \qquad \textbf{12.25}$$

Debemos resaltar que en las condiciones de solubilidad ideal, la primera ecuación no depende de la naturaleza de B y viceversa. Si A se disuelve en distintos líquidos hasta su saturación, y estos líquidos tienen distintas temperaturas de fusión, al comparar los resultados observaríamos el comportamiento que se detallan en las Fig. 12.3a y 12.3b,

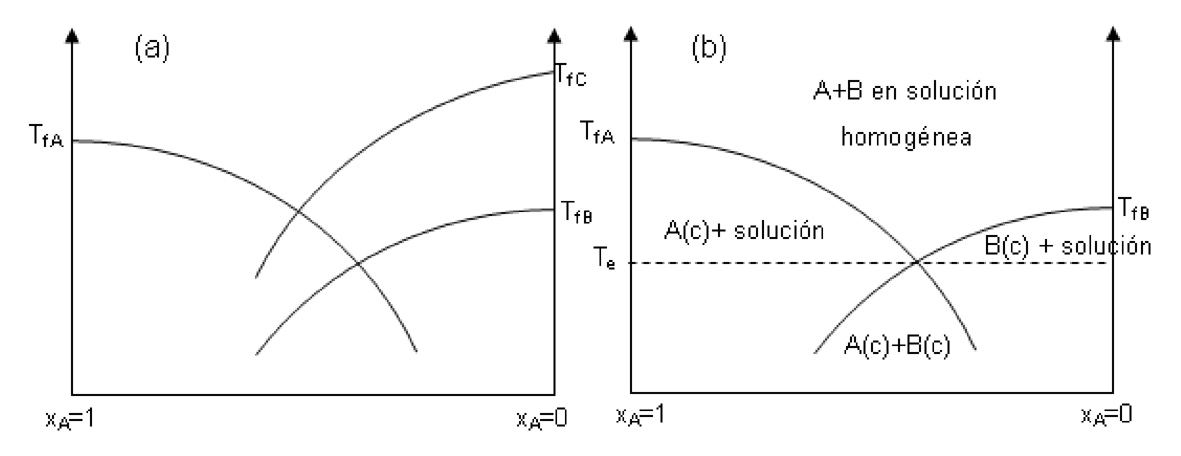


Fig. 12.3: ***(a)*** *Comportamiento de las soluciones descriptas por las Ec. 12.24 y 12.25* ***(b)*** *Diagrama de fases para un sistema de dos componentes A y B.*

En la Fig. 12.3(a) se presenta el comportamiento de la solubilidad de A en un líquido B y en un líquido C. Si en ambos sistemas las soluciones son ideales, entonces, la curva de solubilidad de A es ***única***.

En la Fig. 12.3(b) se describen los equilibrios que se observan en las distintas regiones del diagrama de fases (que suponemos que se construyen observando únicamente las fases condensadas, en cuyo caso, al no considerar el vapor, el número de grados de libertad se calcula como F=C-P+1). En este diagrama se indica la temperatura eutéctica, que es aquélla por debajo de la cual están presentes las fases sólidas A(c) y B(c), y no se observan equilibrios estables entre una solución líquida y un sólido (de observarse, éstos corresponderían a situaciones metaestables del sistema).

12.2.4 Curvas de enfriamiento

Estos diagramas se construyen sobre la base de medidas de la velocidad de enfriamiento de una solución como función del tiempo (curvas de enfriamiento). Como se discutiera previamente, el comportamiento de la temperatura de fusión de una solución es una función de la composición de la misma. Este se puede representar en un diagrama de fases del tipo esquematizado en la Fig. 12.4 para un sistema de dos componentes A y B cuyas fases sólidas son totalmente inmiscibles y forman un eutéctico simple.

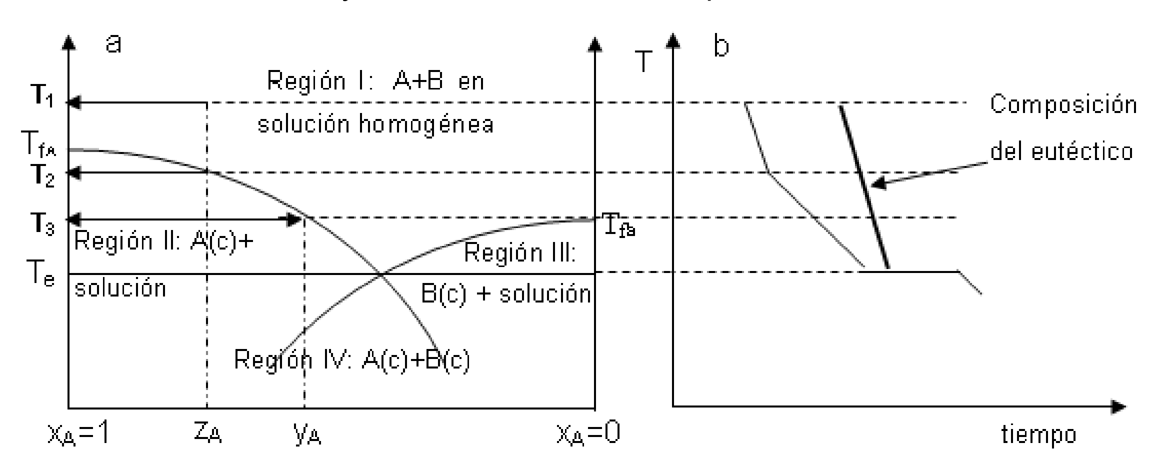


Fig. 12.4: ***(a)*** *Diagrama de fases para un sistema de dos componentes A y B,* ***(b)*** *Curvas de enfriamiento.*

En la Fig. 12.4a, T_{fA} y T_{fB} son las temperaturas de fusión de las sustancias puras A y B respectivamente. Las distintas curvas separan las regiones donde

el sistema presenta una o más fases. Así, en la región I, cualquier punto del diagrama corresponde al sistema constituido por una solución homogénea. En la región II, un punto en el diagrama se corresponde con una situación donde sólido A puro coexiste en equilibrio con una solución líquida de B disuelto en A. Una situación análoga se presenta en la región III, pero involucrando sólido B con una solución líquida de A disuelto en B. Por debajo de la temperatura T_e no se puede observar ninguna solución líquida. A la temperatura T_e se la llama eutéctica. Finalmente, la región IV, corresponde a la situación en la cual existen sólido A y sólido B. Las curvas a y b dan la dependencia de la composición de la solución líquida con la temperatura. En términos generales, estas curvas indican cómo varía la solubilidad de A en B o viceversa como función de la temperatura.

La aplicación de la regla de las fases a este sistema es directa. Para un sistema de fases condensadas (despreciando la fase vapor), la misma se expresa como ya se indicara previamente (V = C - P + 1). El número total de grados de libertad continúa siendo el mismo considere o no la fase vapor:
En la región I el número de grados de libertad es 2, por lo tanto es necesario especificar la temperatura y la composición del sistema, mientras que en las regiones restantes este número se reduce a 1 y en las condiciones del eutéctico se reduce a cero.

Para comprender el manejo de un diagrama de este tipo y de los equilibrios involucrados, consideremos que se parte de una solución de composición z_A que se encuentra a una temperatura T_1 y se la enfría. De esta manera se observará que a la temperatura T_2 comenzará a aparecer la fase sólida A, como se esquematiza en la Fig. 12.4b. En la correspondiente curva de enfriamiento, se observa un quiebre a esa temperatura debido a que la solidificación es un proceso exotérmico y la liberación de energía bajo la forma de calor disminuye la velocidad con que la temperatura disminuye durante el experimento.

En un estado en la región II caracterizado por la temperatura T_3, estarán en equilibrio una solución de composición y_A y el sólido A (x_A=1). A la temperatura eutéctica T_e la fase líquida tendrá la composición del eutéctico y estará en equilibrio con los sólidos A y B. Si se parte de la composición del eutéctico, la curva de enfriamiento correspondiente no presentará cambios en la pendiente hasta alcanzar la temperatura del eutéctico.
El comportamiento de las curvas de enfriamiento refleja la validez de la regla de las fases y los distintos cambios térmicos que ocurren durante el enfriamiento.

12.3 Solubilidad ideal de gases. Ley de Henry

Cuando una sustancia gaseosa se disuelve en otra líquida, la extensión del proceso queda limitada por su **solubilidad**, que depende de la ***presión y temperatura***.
En general, y de manera similar a la analizada previamente para la disolución de un sólido en un líquido, la solubilidad cambia tanto con la temperatura y la presión, como con la naturaleza del líquido en la que se disuelve la sustancia sólida a saturación.
Consideremos un sistema formado por dos componentes A y B, y analicemos el proceso en la que A gaseoso se disuelve en una cantidad de B líquido hasta saturación (x_A).

$$A(g) + n\,B(l) \rightarrow A(x_A)$$

También este proceso va acompañado de cambios térmicos y de volumen.
La solubilidad ideal del gas es la máxima cantidad de A que puede disolverse en un una masa dada de un líquido a una determinada presión y temperatura siempre que se cumplen las siguientes condiciones la solución resultante es ideal (cumple con la ley de Raoult) y además que la solubilidad es independiente de la naturaleza del líquido B en la que se disuelve A, es decir, x_A es siempre la misma y sólo depende de las propiedades de A.
Realizando un análisis equivalente al presentado al estudiar la solubilidad de un sólido, debe cumplir: $d\mu_{A(g)} = d\mu_{A(sol)}$. En consecuencia, obtenemos las

expresiones equivalentes a las descriptas en las Ec. 12.14 y 12.15,

$$d\mu_{A(sol)} - d\mu_{A(g)} = 0 \quad \Rightarrow \quad RTd\ln x_A = \left(V_{A(g)} - V_{A(sol)}\right)dp - \left(S_{A(g)} - S_{A(sol)}\right)dT$$

$$d\ln x_A = \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B} dp + \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} dT = \frac{\left(V_{A(g)} - V_{A(sol)}\right)}{RT}dp - \frac{\left(S_{A(g)} - S_{A(sol)}\right)}{RT}dT$$

Comparando término a término en la última relación se obtienen:

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B} = \frac{\left(V_{A(g)} - V_{A(sol)}\right)}{RT} \qquad \textbf{12.26}$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = -\frac{\left(S_{A(g)} - S_{A(sol)}\right)}{RT} \qquad \textbf{12.27}$$

Tomando en cuenta la condición de equilibrio; $\mu_{A(G)} = \mu_{A(sol)}$ obtenemos

$$\overline{S}_{A(sol)} - \overline{S}_{A(g)} = \frac{\overline{H}_{A(sol)} - \overline{H}_{A(g)}}{T}$$

Reemplazando esta última expresión en la Ec. 12.27,

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = -\frac{\left(\overline{H}_{A(g)} - \overline{H}_{A(sol)}\right)}{RT^2} \qquad \textbf{12.28}$$

Como la solución cumple con la ley de Raoult, el proceso global puede esquematizarse de la siguiente manera:

ΔH , ΔV

A(g) + nB(l) ⟶ A(x_A) a T y p constantes

$-\Delta H_v$

$-\Delta V_v$

A(l) + nB(l)

$\Delta H_{mezcla}=0$

$\Delta V_{mezcla}=0$

Los cambios netos de volumen y de entalpía en la disolución de A(g) para dar una solución ideal, deben coincidir con los aumentos de volumen y de entalpía durante la condensación del gas a la misma temperatura y presión del experimento. Este análisis conduce a las siguientes expresiones para la dependencia de la solubilidad de un gas en un líquido para dar una solución que cumple con la ley de Raoult.

12.3.1 Efecto de la presión

De la Ec. 12.26, bajo la consideración de solución ideal del gas disuelto en el líquido,

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B} = \frac{\overline{V}_{A(g)} - \overline{V}_{A(l)}}{RT} = \frac{\Delta\overline{V}_{vaporizacion,A}}{RT} \qquad \textbf{12.29}$$

Esta expresión muestra que al aumentar la presión que ejerce el gas la solubilidad debe aumentar. El proceso de disolución del gas va acompañado de una disminución de volumen.

12.3.2 Efecto de la temperatura

A partir de la Ec. 12.28, considerando que la solución resultante es ideal,

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = -\frac{\left(\overline{H}_{A(l)} - \overline{H}_{A(sol)}\right)}{RT^2} = -\frac{\Delta H_{vaporización,A}}{RT^2} \qquad \textbf{12.30}$$

La vaporización es un proceso endotérmico. Por lo tanto, al incrementar la temperatura, la solubilidad ideal debe disminuir.

Los sistemas en general responden de esta manera al efecto de la presión y de la temperatura (independientemente que la solución resultante se aparte de las condiciones predichas a partir de la ley de Raoult).

En general, las ecuaciones

$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B} = \frac{\overline{V}_{A(g)} - \overline{V}_{A(sol)}}{RT}$ y $\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_{p,n_B} = -\frac{\left(\overline{H}_{A(l)} - \overline{H}_{A(sol)}\right)}{RT^2}$ valen para cualquier sistema si en lugar de emplear la fracción molar en términos de la ley de Raoult se trabaja con las solubilidades experimentales medidas en fracción molar.

En este caso, $\overline{V}_{A(sol)}$ no necesariamente coincide con el volumen molar de A como líquido puro (a menos que la solución sea ideal) y lo mismo se puede decir de $\overline{H}_{A(sol)}$.

12.4 Ley de Henry

En soluciones diluidas, es de esperar que el volumen molar del gas sea mucho mayor que el volumen de la solución resultante de manera tal que la diferencia $\overline{V}_{A(g)} - \overline{V}_{A(sol)} \approx \overline{V}_{A(g)} \approx \dfrac{RT}{p}$, donde la presión p es la que ejerce el gas. De esta forma, la ecuación para la dependencia de la solubilidad con la presión puede escribirse como

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial p}\right)_{T,n_B} = \frac{\overline{V}_{A(g)} - \overline{V}_{A(sol)}}{RT} \cong \frac{\overline{V}_{A(g)}}{RT} \approx p \Rightarrow\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial \ln p}\right)_{T,n_B} \cong 1 \qquad \textbf{12.31}$$

La integración de esta ecuación debe tomar la forma

$$\ln x_A \cong c + \ln p \Rightarrow\Rightarrow x_A \cong k.p \qquad \textbf{12.32}$$

Esta ecuación es base para fundamentar la ley de Henry. Esta ley experimental establece que a temperatura constante, la solubilidad de un gas en una masa dada de líquido es proporcional a su presión de vapor.

Si la solución fuese ideal, entonces la ley de Henry se confunde con la ley de Raoult y en consecuencia

$$x_A = k.p_A = \frac{p_A}{p_A^*} \Rightarrow\Rightarrow k = \frac{1}{p_A^*} \qquad \textbf{12.33}$$

En soluciones diluidas, la expresión $x_A = k.p_A$ describe adecuadamente el comportamiento del componente A en exceso de B, pero se aparta cuando su concentración se incrementa. Al parámetro k es una de las formas de escribir la constante de Henry.

Por razones de analogía en las ecuaciones que se emplean en el estudio de soluciones, la ley de Henry se escribe de la siguiente forma:

$$p_A = K_{H,A}.x_A, \qquad \textbf{12.34}$$

donde $K_{H,A}$ es la constante de Henry. Es fácil de demostrar que $K_{H,A}$=1/k.

La disminución de la solubilidad del gas con el aumento de la temperatura a

presión constante, indica que la constante de Henry debe aumentar a medida que aumenta T.

Si la solubilidad de un gas en un líquido obedece la ley de Raoult en todo el rango de composición, a una temperatura dada, la fracción molar que expresa esta solubilidad será

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*}$$

Un ejemplo de aplicación directa, previo conocimiento de las constantes de Henry, es la evaluación de la solubilidad de los gases del aire a 25°C. La composición de una atmósfera estándar en estos gases (expresada en % en volumen) es 78,1; 20,9; 0,0093 y 0,0335 respectivamente. Sus presiones parciales serán 0,781, 0,209, 0,0093 y 0,000335 atm. Sus constantes de Henry en agua se listan en la Tabla 12.1.

Tabla 12.1: *Valores experimentales de las constantes de Henry a 25°C de gases simples.*

Sustancia	K_H/Torr
N_2	$6,51x10^7$
O_2	$3,30x10^7$
Ar	$3,00x10^7$
CO_2	$1,25x10^6$

A partir del conocimiento de la constante de Henry indicadas en la Tabla 1, sus respectivas solubilidades se indican en la Tabla 12.2:

Tabla 12.2: *Solubilidades de gases del aire en agua a 25°C*

Sustancia	N_2	O_2	Ar	CO_2
$10^8.x_A$	1,20	0,633	0,031	0,027

12.4.1 Medida de las constantes de Henry de sustancias químicas

La constante de Henry, tal como se define a través de la Ec. 12.34, se debe obtener a partir del estudio de soluciones muy diluidas, de forma que formalmente, se cumpla la Ec. 12.35,

$$K_{H,k} = \frac{lím}{x_k \to 0} \frac{p_k}{x_k} \qquad \textbf{12.35}$$

En soluciones muy diluidas, en lugar de trabajar con la fracción molar se puede trabajar con la concentración c_k de la especie en cuestión. Esto permite trabajar con concentraciones molales (en el sistema internacional, la unidad aconsejada para esta magnitud es Pa.m^3.mol^{-1}). Luego,

$$K'_{H,k} = \frac{lím}{c_k \to 0} \frac{p_k}{c_k} \qquad \textbf{12.36}$$

En muchos casos, la determinación de la constante de Henry, se realiza a través del cociente entre la presión de vapor y la solubilidad que se mide experimentalmente. Este procedimiento suele tener errores importantes, con factores de 2 o 3 de discrepancia entre los valores que se hallan en la literatura para un mismo compuesto. Esta manera de evaluar la constante de Henry es una buena aproximación para sustancias muy poco solubles. Es importante tener presente estas consideraciones generales sobre los valores de la constante de Henry, por lo que aquéllos que figuran en muchas tablas son una aproximación al valor termodinámico, por las dificultades inherentes a la medida de esta propiedad.

Las constantes de Henry son magnitudes de mucho interés para conocer la forma en que un compuesto puede distribuirse entre distintos compartimientos ambientales. Para muchos compuestos (conocidos como los nuevos que resultan de los procesos de síntesis), esta magnitud no es conocida y por lo tanto, la extensión de la distribución en el ambiente no siempre es correctamente cuantificable, debido al criterio para su evaluación. Por lo tanto, cualquier modelado ambiental sobre la forma en que una sustancia que se incorpora en un curso de agua puede llegar a impactar en el ambiente y la biota, requiere de medidas precisas de esta magnitud.
En la Tabla 12.3 se listan valores de constantes de Henry de sustancias de interés en química y fisicoquímica ambiental.

Tabla 12.3: *Constantes de Henry (K_H) de compuestos elegidos 25°C (Fuente: CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide Editor, 89th Edition, 2008-2009)*

Sustancia	Anilina	Benceno	Benzo[a] pireno	Bifenilo
K'_H/kPa.m^3.molal^{-1}	14	0,557	4,65x10^{-5}	0,028
Sustancia	Hexano (75°C)	Metano	Naftaleno	Pireno
K'_H/kPa.m^3.molal^{-1}	183	67,4	0,043	0,00092

12.5 Comportamiento de la presión de vapor en soluciones reales

La ley de Raoult establece que para cada componente (A y B) en la solución $p_A = x_A p_A^*$ y $p_B = x_B p_B^*$ a temperatura constante. La presión total de la mezcla gaseosa será la suma de las presiones parciales (siempre admitiendo comportamiento ideal del vapor), esto es

$$p = p_A + p_B$$

La representación de las presiones parciales y la presión total se muestran en la Fig. 12.5.

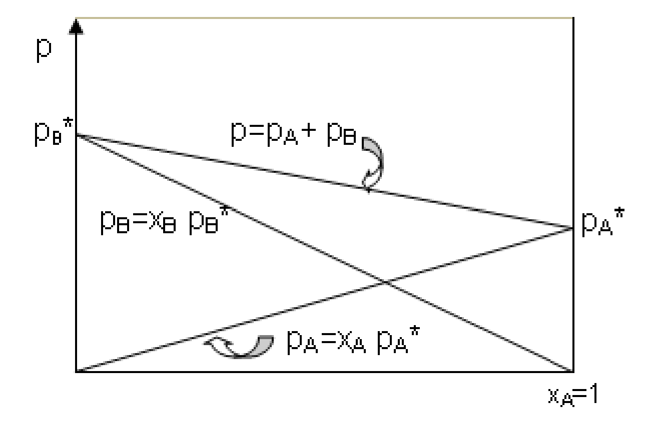


Fig. 12.5: *Presión de vapor como función de la composición para soluciones ideales.*

La relación de Gibbs-Duhem justifica el hecho que si el componente A sigue la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones, entonces el componente B debe también cumplir con esa ley.

Sin embargo, existen desviaciones a la ley de Raoult, tal como se esquematiza en Fig. 12.6, para un componente en una solución binaria.

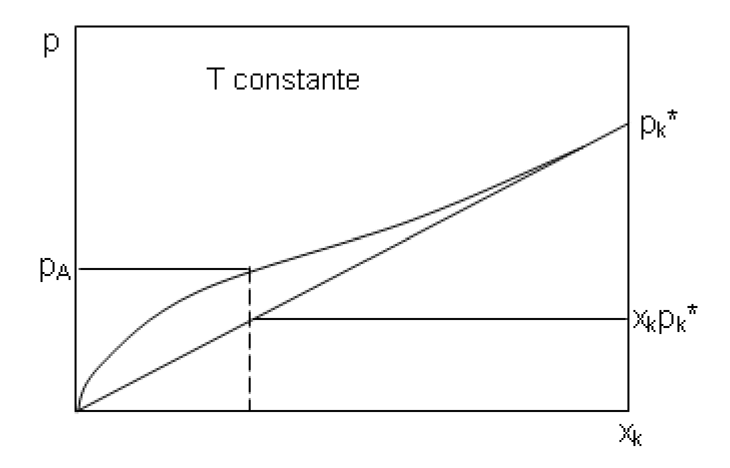


Fig. 12.6: *Presión de vapor de un componente que presenta desviaciones positivas de la esperable si se cumpliese la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones.*

El comportamiento del segundo componente se deduce a partir de la relación de Gibbs-Duhem, que en la forma conocida como de Duhem-Margules establece que

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right) = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right) \qquad \textbf{12.37}$$

Si el componente A se caracteriza porque la presión de vapor de A sobre sus soluciones es mayor que predice la ley de Raoult, como se observa en el gráfico a la izquierda, se dirá que la sustancia presenta una desviación positiva de dicha ley. Luego,

$$p_A > x_A p_A^* \quad \Rightarrow \ln p_A > \ln x_A + \ln p_A^* \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right) > 1 \qquad \textbf{12.38}$$

Consecuentemente, por la Ec. 12.37, se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right) > 1 \qquad \textbf{12.39}$$

La relación de Gibbs-Duhem o de Duhem-Margules afirma que si un componente se desvía positivamente de la ley de Raoult, el otro también debe presentar el mismo tipo de desviación. Luego $p_B > x_B p_B^*$. El mismo tipo de

observación vale para el caso que uno presente desviaciones negativas a la ley de Raoult.

Estos resultados indican que el potencial químico de un componente cualquiera difiere del valor esperable para el comportamiento ideal. De esta manera, $\mu_A > \mu_A^* + RT\ \ln x_A$.

Ejemplos de desviaciones positivas lo constituyen los sistemas acetona-benceno, acetona-CS_2 n-propanol-agua, entre otros se muestran en la Fig. 12.7.

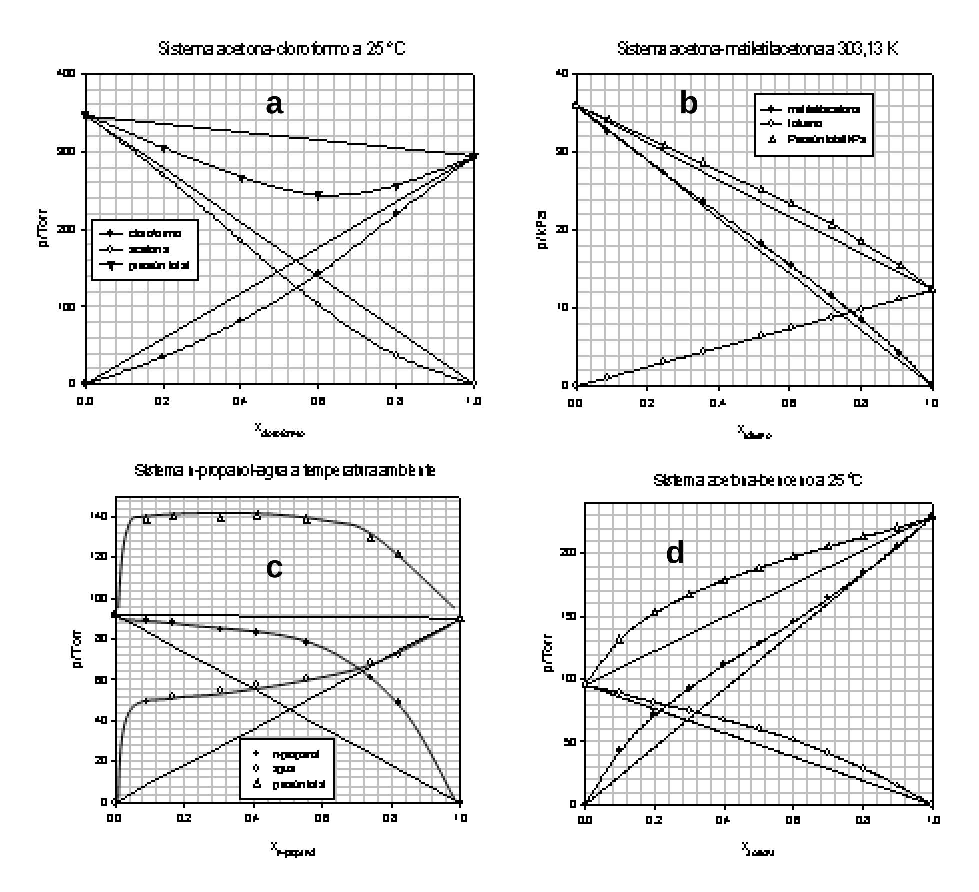


Fig. 12.7: *Ejemplos de desviaciones a la ley de Raoult.(a) sistema acetona-cloroformo (b) sistema metilacetona-acetona (c) sistema n-propanol-agua (d) sistema acetona-benceno*

En cualquiera de estos diagramas experimentales, es posible observar que existen tres regiones, que se pueden identificar como **a, b** y **c** en la Fig. 12.8, donde se esquematiza el caso de un sistema binario con desviaciones positivas respecto de la ley de Raoult.

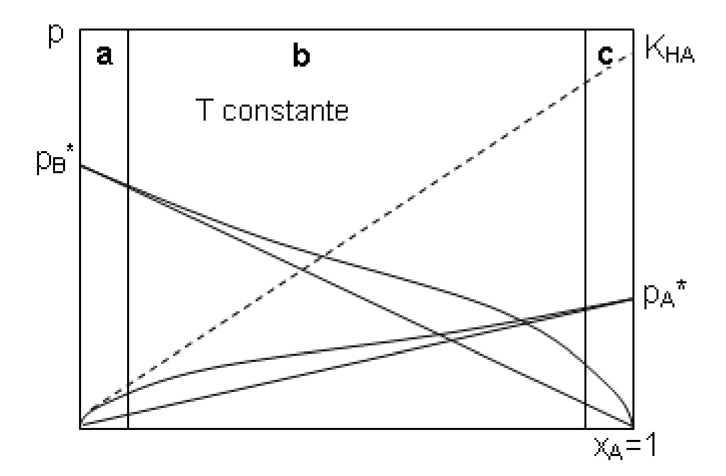


Fig. 12.8: *Esquema de un diagrama presión-composición con desviación positiva a la ley de Raoult y descripción de las regiones (a), (b) y (c).*

Cada una de estas regiones puede analizarse con la ayuda de la ecuación de Duhem-Margules.

Región a: el comportamiento del componente B puede ser descripto con la ayuda de la ley de Raoult, esto es, $p_B \rightarrow x_B.p_B^*$ pero no así el componente A, para el cual $p_A > x_A.p_A^*$,

Región b: ninguno de los componentes se adecua a la ley de Raoult y ambos presentan desviaciones positivas,

Región c: el comportamiento del componente A puede ser descripto aproximadamente por la ley de Raoult y se observa que $p_A \rightarrow x_A.p_A^*$ pero no así el componente B, para el cual $p_B > x_B.p_B^*$,

Comenzaremos por analizar esta última región, y lo que se observe puede ser transferido a las otras regiones.

La relación de Gibbs-Duhem (o Duhem-Margules) establece que siempre se debe cumplir $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right) = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)$. Si el componente A se caracteriza porque su presión de vapor de A sobre sus soluciones es similar a la que predice la ley de Raoult, como se observa Fig. 12.8 en la región (c), es decir

$$p_A \approx x_A p^*_A, \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right) \approx 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right) \approx 1 \Rightarrow \ln p_B \approx \ln C + \ln x_B \Rightarrow p_B \approx C.x_B \quad \textbf{12.40}$$

C es una constante característica del componente B que puede identificarse con la constante de Henry, ya que en soluciones diluidas de B en A, éste puede describirse con ayuda de la ley de Henry; luego, $C=K_{HB}$.

De manera similar a la descripta para la región (c), en la región (a) puede observarse que el componente B tiende a cumplir con la ley de Raoult. En ese caso, la aplicación de la relación de Gibbs-Duhem, conduce al siguiente resultado.

$$p_B \approx x_B p^*_B, \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right) \approx 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right) \approx 1 \Rightarrow \ln p_A \approx \ln K_{HA} + \ln x_A \Rightarrow p_A \approx K_{HA}.x_A \quad \textbf{12.41}$$

Se observa en cada región de los extremos de estos diagramas, que si un componente sigue la ley de Raoult el otro debe seguir la ley de Henry (la expresión "seguir" indica que estos comportamientos pueden describirse bien con la ayuda de estas leyes).

En el diagrama, se ha trazado la tangente a la curva de presiones de vapor en soluciones diluidas en el componente A y se le ha extendido hasta cortar al eje de las ordenadas en $x_A=1$. Para evaluar la constante de Henry es necesario medir la presión de vapor del componente en cuestión en una solución muy diluida, como se explicara previamente.

12.5.1 Ejemplo de aplicación

En un clásico trabajo de G. Lewis y H. Storch (Journal of the American Chemical Society, 1917, **42,** 2544-2554) se reportan las medidas de la presión de vapor de Br_2 sobre CCl_4 a muy bajas concentraciones. Los resultados experimentales obtenidos a 25°C se listan en la Tabla 12.4,

Tabla 12.4: *Presiones de vapor en soluciones diluidas de Br_2 en CCl_4*

10^3x_{Br2}	3,94	4,20	5,99	10,2	13,0	23,6	23,8	25,0
p_{Br2}/Torr	1,52	1,60	2,39	4,27	5,43	9,57	9,87	10,22

Con la información de la Tabla 12.4 es posible evaluar la constante de Henry de

esta sustancia y compararla con la presión de vapor que le hubiese correspondido al bromo puro si la ley de Henry se hubiese cumplido en todo el intervalo de composiciones.

Para resolver este problema clásico, emplearemos dos métodos. El primero se basa en analizar si estos resultados se ajustan a una dependencia lineal como la predicha por la ley de Henry. Del análisis de regresión lineal se obtiene K_H=413,4 Torr.

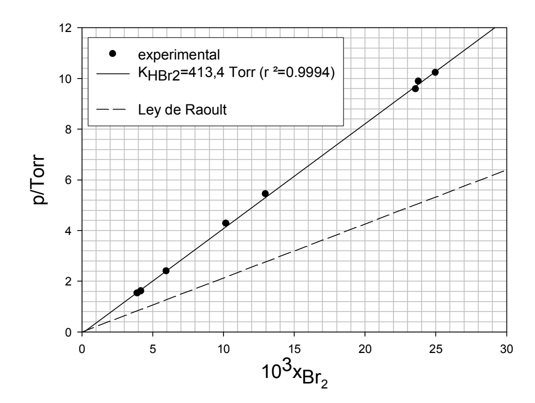


Fig. 12.9: *Comportamiento de la presión de vapor de Br_2 en sus soluciones de CCl_4 a 25°C.*

La pendiente de esta dependencia lineal es la K_H de la sustancia. La línea de puntos en la Fig. 12.9 corresponde al comportamiento teórico esperable si la ley de Raoult se hubiese cumplido. La desviación es positiva.

El segundo procedimiento consiste en evaluar la constante de Henry aparente K_{Hap}, evaluada como el cociente entre la presión y la fracción molar de la solución.

Tabla 12.5: *K_{Hap} para el Br_2 en soluciones de CCl_4.*

$10^3 x_{Br2}$	3,94	4,20	5,99	10,2	13,0	23,6	23,8	25,0
$K_{HBr2,ap}$/Torr	385,8	380,9	399	418,6	417,7	405,5	414,7	408,8

El valor promedio de la constante de Henry obtenida por este procedimiento arroja el valor de 403,9 Torr y una desviación estándar de la media de $\sigma[<x>]$=5,1 Torr.

Como puede apreciarse en la Fig. 12.9, de la comparación entre la K_H y la

presión de vapor de Br_2 puro (p^*= 213 Torr), se concluye que el sistema presenta una desviación positiva de la ley de Raoult ($K_H > p^*$).

En este sistema la desviación es muy importante observándose la formación de azeótropo en la mezcla durante la destilación (W.M. Spicer, J. Kruger, Journal of the American Chemical Society, 1950, **72**, 1855–1856).

12.6 Significado de la constante de Henry

El comportamiento de la dependencia lineal observada en la región de bajas concentraciones, que se denominará ***solución real diluida*** (a veces llamada *solución ideal diluida*) hasta fracción molar unitaria, permite asignarle un sentido físico a la constante K_H de la ley de Henry. Esta constante tiene unidades de presión, y representaría la presión de vapor de la sustancia pura en un equilibrio líquido-vapor donde se mantienen los factores que determinan la desviación de la ley de Raoult en la solución diluida. Esta presión de vapor (K_H) corresponde a un estado de equilibrio líquido-vapor hipotético. El proceso de extrapolación se esquematiza en la Fig. 12.10,

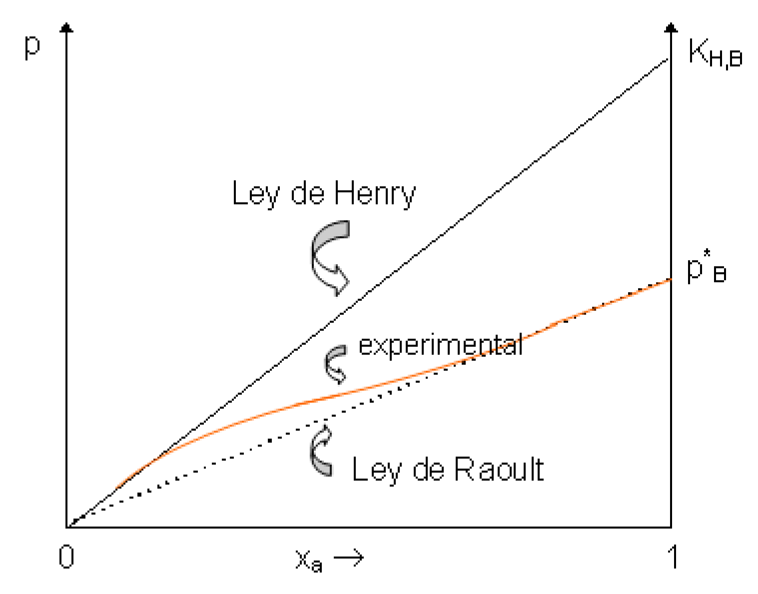


Fig. 12.10: *Interpretación de K_H como una presión de vapor en un estado de equilibrio líquido-vapor hipotético.*

En general, el comportamiento de un componente en una solución real estará comprendido entre la ley de Raoult (altas concentraciones de ese componente) y la ley de Henry (en la región de la solución real diluida).

Cuanto menor sea la desviación respecto de la ley de Raoult, más próximo será el valor de K_H al de p*, y en una solución ideal, K_H = p*.

Por este motivo, K_H puede interpretarse como una presión de vapor de equilibrio entre un líquido puro y su vapor, si la ley de Henry se cumpliese en todo el intervalo de concentraciones (desde x=0 hasta x=1). Este es un estado hipotético puesto que el equilibrio real a esa temperatura se observa a p*.

En resumen, en la misma región de concentraciones, donde la ley de Henry describe el comportamiento del componente en defecto, el componente en exceso cumple con la ley de Raoult y viceversa: En una mezcla de dos sustancias A y B, cuando B es el componente en defecto se cumple que $p_B = K_{H,B}\ x_B$. La constante de Henry K_{HB}, depende sólo de T (y aunque se sobreentiende, de la naturaleza del componente en exceso, que se designa en este caso como A). Por su parte, cuando B está en exceso y A en defecto, este último componente cumple con la ley de Henry, de manera que se cumple que $p_A = K_{HA}\ x_A$. Al igual que K_{HB}, la constante de Henry del componente A dependerá de la temperatura y de la naturaleza del componente B.

12.7 Expresión del potencial químico en el estado de equilibrio hipotético líquido-vapor. Dependencia de K_H con la temperatura.

Si se cumple la ley de Henry, el potencial químico de la especie B en la solución con el componente A, en equilibrio con su vapor a cada concentración x_B puede escribirse como:

$$\mu_{B(sol)} = \mu_{B(g)} = \mu^{\Theta} + RT \ln \frac{p_B}{p^{\Theta}} \qquad \textbf{12.42}$$

En esta ecuación el vapor se ha considerado ideal por simplicidad. Una expresión similar puede escribirse para el componente A.

El potencial químico del componente B (o el de A) en la solución es único, ya que se trata de una función de estado.

Aplicando la ley de Henry a p_B,

$$\mu_{B(sol)} = \mu^{\Theta} + RT\ln\frac{K_{H,B}}{p^{\Theta}} + RT\ln x_B = C + RT\ln x_B \qquad \textbf{12.43}$$

En el término C se agruparon los términos constantes a la temperatura de trabajo. Esta constante puede interpretarse como el potencial químico en el estado hipotético correspondiente a x_B=1 si la ley de Henry se cumpliese desde el intervalo de soluciones diluidas hasta esa concentración. A este potencial químico lo identificaremos con el símbolo $\mu_B^{\dagger}$. Así, †

$$\mu_B^{\dagger} = \mu^{\Theta} + RT\ln\frac{K_{H,B}}{p^{\Theta}} \qquad \textbf{12.44}$$

Ahora, el potencial químico de B resulta:

$$\mu_B(\text{sol}) = \mu_B^{\dagger} + \text{RT ln } x_B \qquad \textbf{12.45}$$

La constante de Henry se eleva con el aumento en la temperatura y como ésta puede interpretarse como la presión de vapor de un equilibrio líquido-vapor (hipotético), entonces su dependencia con la temperatura puede ser descrita con la ecuación de Clausius-Clapeyron. En efecto,

$$\mu(l,T,p=K_H) = \mu(g,T,p=K_H) = \mu^{\dagger} = \mu^{\Theta}(g) + RT.\ln\frac{K_H}{p^{\Theta}}$$

Despejando ln K_H,

$$\ln K_H = \ln p^{\Theta} + \frac{\mu^{\dagger} - \mu^{\Theta}}{RT} \qquad \textbf{12.46}$$

Derivando respecto de la temperatura ambos miembros, y teniendo presente que $p^{\varnothing}$ no depende de la temperatura, se obtiene

$$\frac{\partial \ln K_H}{\partial T} = \frac{1}{R}\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu^{\dagger} - \mu^{\Theta}}{T}\right)}{\partial T}\right] = \left(\frac{H^{\Theta}(g) - H^{\dagger}(l)}{\text{RT}^2}\right) \qquad \textbf{12.47}$$

Como para un gas ideal, la entalpía no depende de la presión, es decir, $H^{\Theta}(g,p^{\Theta}) = H^{\dagger}(g,K_H)$

Luego, el término, $H^{\dagger}(g) - H^{\dagger}(l)$ representa la entalpía de vaporización en el estado hipotético.

$$\frac{\partial \ln K_H}{\partial T} = \left(\frac{H^\dagger(g) - H^\dagger(l)}{\mathrm{RT}^2} \right) = \frac{\Delta H_{v,m}}{\mathrm{RT}^2} \qquad \textbf{12.48}$$

En general, la entalpía de vaporización calculada a partir de esta relación no coincide con la medida a partir del equilibrio entre un líquido puro y su vapor, ya que entre las interacciones intermoleculares existentes entre las moléculas en el líquido puro y las que existen en las condiciones del equilibrio hipotético difieren entre sí a consecuencia de las diferencias resultantes del no cumplimiento de la ley de Raoult, como se verá a continuación.

La diferencia entre las entalpías de las fases líquidas correspondientes al líquido puro y en el estado hipotético (considerando ideal al vapor) puede calcularse a partir de la ecuación termodinámica para el volumen (Ec. 12.34)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - TV\alpha = V(1 - T\alpha) \qquad con \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V.\alpha \qquad \textbf{12.49}$$

Pasar del equilibrio entre el líquido puro (digamos B) y su vapor (supuesto ideal) donde la presión es p_B* y la entalpía del líquido puro es H*, al líquido sometido ahora a la presión del equilibrio hipotético K_{HB} y cuya entalpía es $H^\dagger$, se traduce en una diferencia aproximada de

$$\Delta\overline{H} = \overline{H}^\dagger - \overline{H}^* \approx V(1 - T\alpha)(K_H - p^*) \qquad \textbf{12.50}$$

Existen expresiones de este tipo para cada componente A y B de la solución. En la Ec. 12.50 se supuso que el efecto del cambio de la presión de vapor de p* →K_H, no implica un cambio de volumen y tampoco variación en el coeficiente de dilatación α.

Si se considera el componente B, y se cumple que K_B > p_B*, entonces la entalpía de las moléculas en las condiciones hipotéticas debe ser mayor que la existente entre las moléculas en las condiciones del equilibrio líquido-vapor a p*. Esto indica que en las condiciones de solución real diluida para B, las interacciones entre moléculas de A y B son “desfavorables” energéticamente (condición que se cumple si A y B tienen polaridades muy distintas –caso de mezclas de moléculas polares con otras de baja polaridad, por ejemplo-. (Desviaciones positivas de la ley de Raoult) comparada con la situación en la

solución ideal.

Si ahora, $K_B < p_B^*$, entonces la entalpía de las moléculas en las condiciones hipotéticas debe ser menor que la correspondiente a las condiciones del equilibrio líquido-vapor a p*. Esto indica que en las condiciones de solución real diluida para B, las interacciones entre moléculas de A y B son “favorables” energéticamente (condición que se cumple si A y B tienen polaridades similares-. (Desviaciones negativas de la ley de Raoult), siempre comparadas con la solución ideal.

Debe enfatizarse que la extrapolación del comportamiento predicho desde la región de una solución real diluida, donde un componente cumple con la ley de Henry hasta su fracción molar 1, significa que se “arrastran” en este proceso las diferencias existentes entre las interacciones correspondientes entre moléculas distintas en ese límite de bajas concentraciones.

En la Tabla 12.6 se muestra la K_H de N_2 a distintas temperaturas en agua. Analizaremos como evaluar la entalpía de vaporización en el estado hipotético para esta sustancia.

Tabla 12.6: *K_H del nitrógeno a distintas temperaturas*

t/°C	0	5	10	15	20	25	30	40	50
$10^7 K_H$/Torr	4,08	4,57	5,07	5,55	6,0	6,43	6,85	7,61	8,37

Para evaluar la entalpía de vaporización en el estado hipotético debe aplicarse la Ec. 12.48. Si la entalpía de vaporización no cambia con la temperatura, entonces, de manera similar a la estudiada para el equilibrio de fases líquido-vapor de una sustancia pura, debe esperarse que el ln K_H sea función lineal de 1/T. La Fig. 12.11 permite afirmar que la aproximación adoptada es adecuada. El valor calculado de la entalpía en el estado hipotético es $1{,}26\times10^3\cdot R$, que es bastante mayor que el valor correspondiente al equilibrio líquido vapor real, pero medido a bajas temperaturas. Esto se debe a que las interacciones entre el N_2 y las moléculas de agua no son favorables, incrementando considerablemente la entalpía del N_2 líquido en el estado hipotético a temperatura ambiente.

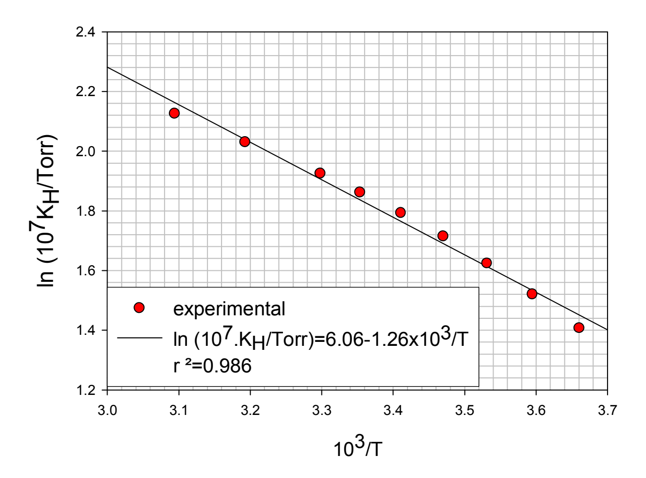


Fig. 12.11: *Representación del ln K_H versus 1/T para N_2. La pendiente de la curva permite obtener la entalpía de vaporización en el estado hipotético asociado con la K_H.*

Una aplicación interesante es evaluar el cambio en la solubilidad de un gas en agua frente al cambio de temperatura. Por ejemplo, la solubilidad del N_2(g) en un recipiente que contiene agua, cambia cuando se la temperatura del sistema se aumenta desde 0 a 50°C.

Para evaluar esta variación, consideremos que la solubilidad es inversamente proporcional a la constante de Henry a cada temperatura. Como la presión parcial del nitrógeno en el aire no ha cambiado en este proceso, entonces,

$$\frac{x_{N_2,50^\circ C}}{x_{N_2,0^\circ C}} = \frac{K_{HN_2,0^\circ C}}{K_{H\,N_2,50^\circ C}} = \frac{4{,}08}{8{,}37} = 0{,}5$$

La solubilidad disminuye en un factor 2 en este proceso.

12.8 Análisis cualitativo de las diferencias entre las soluciones ideales y reales

El proceso de formación de una solución ideal entre dos líquidos A y B implica una modificación en la distribución estadística de molécula. En los líquidos puros, las interacciones entre pares de moléculas A-A o B-B deben ser distintas entre sí, visto que cada una de estas sustancias tiene distintas temperaturas y entalpías de vaporización. Al formarse las soluciones, habrá moléculas de A rodeadas de moléculas de B y viceversa. La comparación de los potenciales de interacción (ϕ) entre un par A-B con la de sus pares por separado es la clave

para entender qué requisitos se deben cumplir al formarse una solución ideal. Consideremos la situación en la que de un par A-A (ϕ_{AA}) y otro par B-B (ϕ_{BB}) forman dos pares A-B (ϕ_{AB}). La energía potencial asociada con estos dos pares $2\times\phi_{AB}$ debe ser mayor, menor o igual a la suma de los potenciales de interacción ($\phi_{AA}+\phi_{BB}$). Si se cumple que $2.\phi_{AB} = (\phi_{AA}+\phi_{BB})$ se cumplirán las condiciones asociadas a las soluciones ideales.

Si las energías de interacción promedio $2\times\phi_{AB} > (\phi_{AA}+\phi_{BB})$ tanto las moléculas de A como las de B tendrán mayor tendencia de escape (caso acetona - CS_2 o acetona-benceno. Fig. 12.7) y, por lo tanto se producirán desviaciones *positivas.* Por otra parte, si la energía promedio $2\times\phi_{AB} < (\phi_{AA}+\phi_{BB})$ las desviaciones serán *negativas* como en el caso cloroformo-acetona. Nótese, además, que si las energías de interacción entre A-A son muy diferentes que las energías de interacción B-B, los líquidos no se mezclarán. Cuando esto ocurre, pueden observarse situaciones de miscibilidad parcial hasta inmiscibilidad.
Es posible comparar los cambios en V, H, U y S correspondientes a una solución ideal y otra real. Los mismos están indicados en la Tabla 12.7,

Tabla 12.7: *Comparación cualitativa de funciones de estado al formarse soluciones ideales y reales*

Propiedad	ΔV_m	ΔH_m	ΔU_m	ΔS_m
Solución ideal	0	0	0	>0*
Solución real	Pueden ser mayor, menor o igual a cero			> 0

(*) en una solución ideal $\Delta Sm = - R.\Sigma x_k.\ln x_k$

12.9 Soluciones Reales. Actividad.

Las soluciones reales no cumplen con la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones, aunque existen condiciones en las que muestra un comportamiento asimilable a lo que predice dicha ley a altas concentraciones ($x\rightarrow 1$ para cualquiera de los componentes en la solución) o a un comportamiento que puede describirse en términos de la ley de Henry ($x\rightarrow 0$ para cualquiera de los componentes).

Hemos visto a través de la Ec. 12.7 que $\mu_k(sol) = \mu_k^* + RT.\ln x_k$. El cambio de potencial químico a temperatura constante queda definido por x_k. Así

$$d\mu_k(sol) = RT.d\ln x_k \qquad \textbf{12.51}$$

En una solución ideal la Ec. 12.51 se cumple siempre para cualquiera de los componentes.

Sin embargo, esto no es así en una solución real, donde se observa que

$$d\mu_k(sol) \neq RT.d\ln x_k \qquad \textbf{12.52}$$

La diferencia expresada por la Ec. 12.52 implica que la presión de vapor experimental para el k-ésimo componente difiera de la calculada sobre la base de la ley de Raoult, y se observa en amplios intervalos de concentraciones fuera de la región (c) de la Fig. 12.8 para un componente y fuera de la región (a) para el otro. La Ec. 12.52 contiene la información necesaria para evaluar la extensión de la desviación de la solución real comparada con la solución ideal, en la cual vale la Ec. 12.51. La relación de Duhem-Margules exige que si un componente satisface la desigualdad expresada por la Ec. 12.52, entonces el otro también debe satisfacer una desigualdad equivalente.

Hemos visto que siempre es posible referir el comportamiento del sistema a un estado que llamaremos el "estado de referencia", del cual admitimos que se conoce el valor del potencial químico ($\mu°_{k,ref}$) y su fugacidad ($f°_{k,ref}$), de manera tal que se cumple en ese estado la Ec. 12.5 discutida previamente:

$$\mu_{k,ref}^0 = \mu_k(g) = \mu^\Theta + RT\ln\frac{f_{k,ref}^0}{p^\Theta}.$$

En una solución dada, el potencial químico de un componente, μ_k(sol), y su fugacidad f_k, están relacionados por la Ec. 12.6: $\mu_k(sol) = \mu_{k,ref}^0 + RT\ln\frac{f_k}{f_{k,ref}^0}$.

La relación $\frac{f_k}{f_{k,ref}^0}$ difiere en general de la fracción molar del k-ésimo componente.

La posibilidad de elegir estados de referencia distintos, según el caso, radica en que la sustancia puede presentarse como gas y como tal no podemos aplicarle los criterios propios de un líquido puro. En soluciones acuosas de

$Cl_2(g)$ a temperatura ambiente, el cloro no existe como líquido puro en esas condiciones y por lo tanto su potencial químico no puede expresarse tomando como estado de referencia la ley de Raoult. Sin embargo, es posible trabajar sobre la base de la ley de Henry, que se aplica para soluciones líquidas que contienen una sustancia gaseosa disuelta.

Este problema fue tratado por G. Lewis en la primera década del siglo XX, mediante la introducción del concepto de actividad ***a*** (como ya lo había hecho para gases con la idea de la fugacidad).
La actividad a_k de un componente k-ésimo en un sistema, es un parámetro que se define *ad-hoc* como

$$a_k = \frac{f_k}{f^{\circ}_{k,ref}} \qquad \textbf{12.53}$$

Esta definición permite mantener la forma sencilla con que se expresa el potencial químico de un componente en una solución ideal, a saber, $d\mu_k = RT.d\ln x_k$ con $x_k = \frac{f_k}{f_k^*}$, donde se toma al líquido puro como estado de referencia para describir el comportamiento de ese componente en la solución ideal.
La Ec. 12.54 expresa el potencial químico de un k-ésimo componente en sistema que no cumple con la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones.

$$d\mu_k = RT.d\ln a_k \qquad \textbf{12.54}$$

Obsérvese que esta expresión es de fácil integración y permite evaluar el potencial químico de un componente a menos de una constante.

$$\mu_k = \mu^o_{k,ref} + RT.\ln a_k \qquad \textbf{12.55}$$

Las Ec. 12.54 y 12.55 constituyen expresiones generales, y pueden ser aplicadas a gases reales, si se toma $f^{\circ}_k = p^{\varnothing}$. De esta forma, la actividad de un gas real se define como

$$a_k = \frac{f_k}{p_k^{\varnothing}} \qquad \textbf{12.56}$$

En todos los casos, la actividad es un parámetro adimensional que depende de

la naturaleza de los componentes presentes en la solución, de la temperatura, de la presión y de la composición de la mezcla.

En el caso que los vapores sobre una solución líquida se comporten idealmente $f_k=p_k$,

$$a_k = \frac{p_k}{p^{\circ}_{k,ref}} \qquad \textbf{12.57}$$

Si se restan los aumentos de los potenciales químicos del k-ésimo componente en una solución ideal y en la solución real, obtendremos

$$d\mu_k - d\mu_{k,ideal} = d(\mu_k - \mu_{k,ideal}) = RT.d\ln\frac{a_k}{x_k} \qquad \textbf{12.58}$$

Se denomina factor de actividad γ la relación

$$\gamma = \frac{a}{x} \qquad \textbf{12.59}$$

12.10 Concepto de estado de referencia.

Este es un punto central en el cálculo de actividades. *Un estado de referencia es aquél donde el componente en cuestión puede ser descripto sobre la base de una ley simple*. En el caso de los gases reales, el estado de referencia fue aquél donde la relación $\frac{f}{p} \to 1$, y esto se verifica a presiones muy bajas. Algo similar puede adoptarse para el caso de soluciones líquidas.

12.10.1 Elección del estado de referencia para los componentes en una solución líquida.

El problema general está asociado con el hecho que, como se indicara previamente, no siempre las sustancias A y B existen como líquidos puros.

La experiencia tal como se observa esquemáticamente en la Fig. 12.13, ilustra que el comportamiento de la presión de un componente sobre una solución de ambas especies no cumple con la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones.

La Fig. 12.13 es similar a las que se representan en las Fig. 12.8 y 12.10.

Existen condiciones donde el comportamiento del componente en cuestión (B

en este caso) puede ser descrito con el apoyo de la ley de Raoult (región c en al Fig. 12.13, cuando este se encuentra en exceso y en fracciones molares cercanas a la unidad), mientras que este mismo componente en soluciones diluidas la presión del componente puede aproximarse al esperable por la ley de Henry (región a, de la Fig. 12.13 en el límite donde su fracción molar tiende a cero).

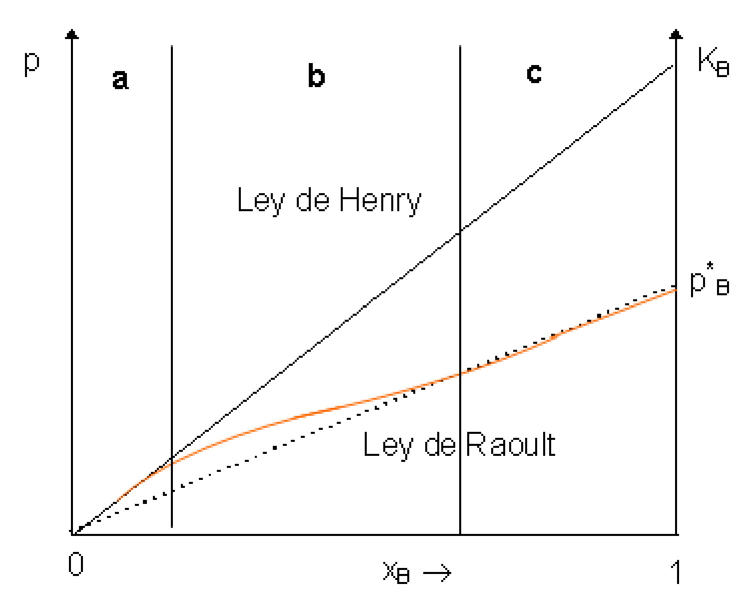


Fig. 12.13: *Comportamiento de la presión de equilibrio entre un componente en fase vapor y en solución. Se representa la presión de vapor del componente B.*

El comportamiento experimental fuera de las regiones a y c, no puede describirse sobre la base de ninguna de las leyes mencionadas (región b).

El factor de actividad expresa el cociente entre la presión experimental p_k y la presión teórica calculada sobre la base del estado de referencia que se adopte, tal como se indica en la Ec. 12.60,

$$\gamma_k = \frac{a_k}{x_k} = \frac{p_k}{x_k\, p^{\circ}_{k,ref}} \qquad \textbf{12.60}$$

En general, definiremos el estado de referencia como aquel en que se cumple la condición indicada en la Ec. 12.61,

$$\frac{lím}{x_k \rightarrow E.R}\gamma_k = \frac{lím}{x_k \rightarrow E.R}\frac{a_k}{x_k} = \frac{lím}{x_k \rightarrow E.R}\frac{p_k}{x_k\, p^{\circ}_{k,ref}} = 1 \qquad \textbf{12.61}$$

Donde con E.R abreviamos “estado de referencia”.

El análisis de las tres regiones (a), (b) y (c) que se muestran en la Fig. 12.13 permite reconocer los estados de referencia a elegir para aplicar las Ec. 12.57 a 12.59.

Región (a): en esta región el componente B se halla en menor concentración respecto del componente A. En estas condiciones la presión de vapor del **B** puede ser estimada por la Ley de Henry: es decir $p_B \approx x_B.K_{HB}$, pero en el límite

$$\lim_{x_B \to 0} \gamma_B = \lim_{x_B \to 0} \frac{a_B}{x_B} = \lim_{x_B \to 0} \frac{p_B}{x_B\, p^{\circ}_{B,ref}} = \frac{1}{p^{\circ}_{B,ref}} \lim_{x_B \to 0} \frac{p_B}{x_B} = \frac{1}{p^{\circ}_{B,ref}} K_{HB} = 1 \Rightarrow\Rightarrow p^{\circ}_{B,ref} = K_{HB}$$

Este resultado surge del hecho experimental que en el límite de las soluciones reales diluidas se debe cumplir

$$K_{HB} = \lim_{x_B \to 0} \frac{p_B}{x_B} \qquad \textbf{12.62}$$

Si la dependencia lineal obtenida en la región **a** se extrapola hasta x_B =1, sin cambio en su pendiente***,*** la ordenada toma el valor coincidente con K_{HB}.

Para el caso de un comportamiento ideal, la ley de Raoult y la de Henry son indistinguibles, y en ese caso, la constante de Henry coincide con la presión de vapor p*.

Pero como se observa para el caso esquematizado en la Fig. 12.13, si K_{AH} > p*, entonces el sistema presenta una desviación positiva de la ley de Raoult.

Además, K_H, como se explicara anteriormente, puede interpretarse como *el equivalente a la "presión de vapor" que le correspondería a este componente, si la ley de Henry se cumpliese hasta x_A =1***.**

Esta presión no se corresponde con ninguna situación real para la sustancia en cuestión, pero permite entender que la dependencia K_H con la temperatura pueda ser descripta sobre la base de la ecuación de Clausius-Clapeyron. A la región ***(a)*** se la nombrará ***"solución real diluida para B"*** y se caracterizará porque el componente puede describirse con el apoyo de la ley de Henry, mientras que el componente en exceso (A) puede estimarse sobre la base de esta ley de Raoult.

Región (b): en esta región no se cumple ninguna de las leyes.

Región (c): en esta región, el comportamiento del componente puede describirse con el apoyo de la ley de Raoult: $p_B \approx x_B.p_B^*$. En estas condiciones,

$$\underset{x_B \to 1}{lím}\gamma_B = \underset{x_B \to 1}{lím}\frac{a_B}{x_B} = \underset{x_B \to 1}{lím}\frac{p_B}{x_B\,p^{\circ}_{B,ref}} = \frac{1}{p^{\circ}_{B,ref}}\underset{x_B \to 1}{lím}\frac{p_B}{x_B} = \frac{1}{p^{\circ}_{B,ref}}p_B^* = 1 \Rightarrow\Rightarrow p^{\circ}_{B,ref} = p_B^*$$

Este resultado es consecuencia del siguiente comportamiento límite:

$$p_B^* = \underset{x_B \to 1}{lím}\frac{p_B}{x_B} \qquad \textbf{12.63}$$

Si se estudia el comportamiento del segundo componente, se observa algo similar, tal como se puede apreciar en la Fig. 12.8.

En general, donde un componente tiende a ser descrito por la ley de Raoult, él puede ser descrito por la ley de Henry y viceversa.

Si la presión de vapor de este componente en la solución, que llamaremos **real**, es mayor que la que resulta de la aplicación de la ley de Raoult, entonces se dirá que presenta una desviación **positiva** respecto de esta ley. En caso opuesto, se hablará de una desviación **negativa** respecto de la ley de Raoult.

La constante de Henry, a diferencia de la presión de vapor del componente puro, no es un parámetro característico del mismo, pues cambia con la naturaleza del otro componente. En resumen,

Si $K_H > p^*$ se hablará de una desviación positiva

Si $K_H < p^*$ se hablará de una desviación negativa.

Es importante tener presente que

- ✓ Las desviaciones positivas o negativas se indican respecto de la ley de Raoult (**y solamente respecto de ella**),
- ✓ Para un dado componente cuya presión de vapor es p* a una dada temperatura, y dependiendo de la naturaleza química del otro componente, puede ocurrir que su constante de Henry $K_H > p^*$ o $K_H < p^*$. Esta es la razón por la cual conviene expresar las desviaciones respecto de la ley de Raoult. Ver por ejemplo, las desviaciones positivas y negativas que presenta la acetona en los sistemas acetona-benceno y acetona-cloroformo (ver Fig. 12.7).

Hemos indicado que si un componente se desvía positivamente de la ley de Raoult, el otro lo hará también en el mismo sentido. Este comportamiento se muestra en Fig. 12.14 para una mezcla de dos líquidos A y B

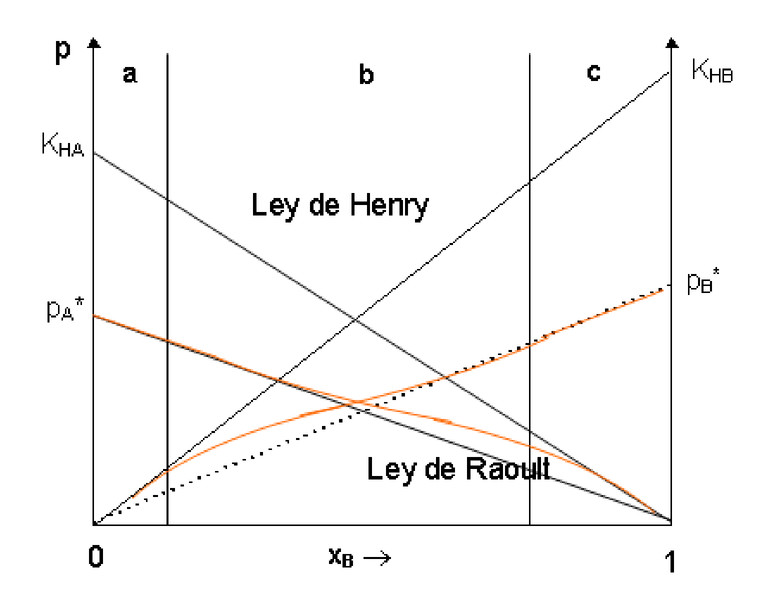


Fig. 12.14: *Comportamiento de las presiones de vapor de cada componente en una mezcla binaria de A+B que presentan desviaciones positivas respecto de la ley de Raoult.*

12.10.2 Estados de referencia

El factor de actividad, definido como la relación $\gamma = a/x$ para cada componente puede ser mayor, menor o igual a la unidad. Este factor de actividad describe la diferencia entre los potenciales químicos de cada componente respecto del valor que le correspondería en una solución ideal (Ec. 12.58). ***Esta diferencia en los potenciales químicos se debe a la existencia de las interacciones entre las moléculas en una solución real comparada con una ideal de la misma concentración*.**

En general, el estado de referencia que se puede elegir para expresar esta diferencia de potenciales químicos depende del criterio del experimentador u operador. ***Podemos definir como estado de referencia a aquel estado donde el componente puede ser descripto adecuadamente sobre la base de una de las dos leyes (Henry o Raoult).***

Esto conlleva a que el cálculo de la actividad estará referido a uno de los dos estados de referencia y el experimentador puede elegir lo que convenga a sus intereses.

Estos estados de referencia son

- solvente puro o estado de referencia basado en la ley de Raoult

En este caso la actividad se calcula según

$$a(x) = \frac{p(x)}{p^*} \qquad \textbf{12.64}$$

En el que se mantiene la ley de Raoult para expresar la actividad. En este caso, el factor de actividad

$$\gamma(x) = \frac{a(x)}{x} = \frac{p(x)}{x.p^*} = \frac{p_{real/medida}}{p_{resión ideal}} \qquad \textbf{12.65}$$

En el límite para x→ 1, el factor de actividad tiende a 1, y el comportamiento experimental no puede diferenciarse del predicho por la ley de Raoult.
Si los dos componentes existen como líquidos puros, no existen inconvenientes para elegir la ley de Raoult para cada uno de ellos. Esta elección es práctica.
Cuando nos acerquemos al estado de referencia elegido,

$$\frac{lím}{x \to 1}\gamma(x) = \frac{lím}{x \to 1}\frac{a(x)}{x} = \frac{lím}{x \to 1}\frac{p(x)}{x.p^*} = \frac{lím}{x \to 1}\frac{p_{real/medida}}{p_{resión ideal}} = 1 \qquad \textbf{12.66}$$

12.10.3 Estado de referencia en el límite de la solución real diluida (ley de Henry)

En este estado de referencia, la actividad se calcula como

$$a(x) = \frac{p(x)}{K_H} \qquad \textbf{12.67}$$

y el factor de actividad

$$\gamma(x) = \frac{a(x)}{x} = \frac{p(x)}{x.K_H} \qquad \textbf{12.68}$$

Cuando el sistema se acerca al estado de referencia elegido para este componente, entonces

$$\frac{lím}{x \to 0}\gamma(x) = \frac{lím}{x \to 0}\frac{a(x)}{x} = \frac{lím}{x \to 0}\frac{p(x)}{x.K_H} = 1 \qquad \textbf{12.69}$$

12.10.4 Criterio general

En la Fig. 12.13 se observa que cuando un componente tiende a cumplir la ley de Raoult, el otro satisface la de Henry.
Por este motivo, adoptaremos el siguiente criterio o convención de trabajo (a menos que se diga otra cosa)

Componente 1, será el solvente. El estado de referencia elegido es aquél donde este componente puede describirse sobre la base de la ley de Raoult (convención 1 o solvente).

Componente 2, será el soluto. El estado de referencia elegido es aquél donde esta sustancia puede describirse sobre la base de la ley de Henry (convención 2 o soluto).
Cuando existen alternativas, como las que se aprecian en la Fig. 12.14, si se elige la especie B como solvente, el estado de referencia se mantiene aún cuando se haya alcanzado la región a. Asimismo, si simultáneamente se eligió la convención soluto para A, se mantiene aún cuando se haya alcanzado la región a, donde la especie está en mayor concentración. No se puede cambiar de convención una vez elegida, a los efectos de mantener coherencia termodinámica en el análisis.

12.11 Potenciales químicos y estados de referencia

Debemos recordar que el potencial químico de cada componente es independiente del estado de referencia que se elija para expresar la actividad. Sin embargo es útil conocer las formas en las que se pueden relacionar el potencial químico (función de estado) con la actividad (función del estado de referencia que se elija).
Analizaremos la situación en el límite de bajas concentraciones donde la presión parcial del componente puede describirse sobre la base de la ley de Henry: $p_B = K_{H,B}\, x_B$

Debemos recordar que $K_{H,B}$ puede interpretarse como la presión de vapor del

soluto puro en el estado hipotético que resulta de extrapolar el comportamiento lineal observado en soluciones diluidas hasta x_B = 1 (Fig. 12.14).

$$\mu_{B(sol)} = \mu_B^\Theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\Theta} \qquad \textbf{12.70}$$

Reemplazando p_B por la ley de Henry se obtiene la Ec. 12.44 donde el potencial químico del soluto se define como $\mu^\dagger_B$. El estado de referencia es el soluto puro pero corresponde a un estado hipotético que se alcanza con la condición de que se cumple Henry en todo el rango de concentraciones. Entonces, el potencial químico del soluto a la concentración x_B, puede escribirse como $\mu_B^\dagger = \mu_B^\Theta + RT \ln \frac{K_{H,B}}{p^\Theta}$.

Podemos ahora describir el potencial químico tomando como referencia la ley de Henry escribiendo $\mu_{B(sol)}=\mu_{B(g)}$ y la Ec. 12.70 para $\mu_{B(sol)}$.

$$\mu_{B(sol)} = \mu_B^\Theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\Theta} = \mu_B^\Theta + RT \ln \frac{a_B K_{HB}}{p^\Theta} = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B \qquad \textbf{12.71}$$

El estado estándar se corresponde con el soluto puro en el estado hipotético a la presión del estado $p^\varnothing$, mientras que el estado de referencia con un soluto en la solución real diluida.

El potencial químico del componente B en la solución se puede expresar tomando como estado de referencia el solvente puro a la presión de vapor p_B*. Entonces, se debe cumplir que

$$\mu_{B(sol)} = \mu_B^\Theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\Theta} = \mu_B^\Theta + RT \ln \frac{a_B p_B^*}{p^\Theta} = \mu_B^* + RT \ln a_B .$$

Sin embargo, los valores de la actividad serán diferentes a los que se calculan tomando como estado de referencia la ley de Henry, pero su potencial químico es único para ese componente a la concentración x_B y la temperatura T. En otras palabras, si llamamos $a_{B,H}$ a la actividad calculada sobre la base de la ley de Henry y $a_{B,R}$ la correspondiente a la calculada sobre la base de la ley de Raoult, tendremos que $a_{B,H} \neq a_{B,R}$ calculadas en una solución de la misma

concentración a la temperatura T. Sin embargo, se debe cumplir que el potencial químico sea el mismo:

$$\mu_{B(sol)} = \mu_B^{\Theta} + RT\ln\frac{p_B}{p^{\Theta}} = \mu_B^{\dagger} + RT\ln a_{B,H} = \mu_B^{*} + RT\ln a_{B,R}\,.$$

12.12 Expresión de la actividad y del potencial químico en la escala molal

Vimos que $x_B = m_B\frac{M_A}{1000} = \frac{M_A.m_0}{1000}\frac{m_B}{m_0} = \kappa\frac{m_B}{m_0}, con\ \kappa = \frac{M_A.m_0}{1000}$, donde m_0 es la molalidad en el estado estándar (que es el equivalente a $p^{\varnothing}$) donde se ha elegido a la sustancia A como el solvente. Con el término μ_B^{Ξ} se expresará el potencial químico del componente B en el estado estándar.

Para el caso de una solución ideal, para pasar de una escala en fracciones molares a otra en molalidad, se debe proceder de la siguiente manera (reemplazando $a_B=x_B$ en la ecuación 12.71),

$$\mu_{B(sol)} = \mu_B^{\dagger} + RT\ln x_B$$

Reemplazando x_B por $\kappa\frac{m_B}{m_0}$, aplicando el logaritmo a esta expresión se obtiene:

$$\mu_{B(sol)} = \mu_B^{\dagger} + RT\ln\kappa_B + RT\ln\frac{m_B}{m^{\Theta}} = \mu_B^{\Xi} + RT\ln\frac{m_B}{m^{\Theta}} \qquad \textbf{12.72}$$

Luego, $\mu_B^{\Xi} = \mu_B^{\dagger} + RT\ln\kappa_B$. En soluciones reales definimos $a_B = \gamma_B.x_B = \lambda_B\kappa\frac{m_B}{m_0}$.

De esta forma,

$$\mu_{B(sol)} = \mu_B^{\Xi} + RT\ln\gamma_B\frac{m_B}{m^{\Theta}} \qquad \textbf{12.73}$$

con $\gamma_B \to 1$ para $m_B \to 0$.

12.13 Resumen de los estados estándar y de referencia

Como se indicara, existen varios estados de referencia posible para expresar la actividad de una especie en solución y su potencial químico. Estos se listan en la Tabla 12.8.

Tabla 12.8: *Estados de referencias y expresiones de potenciales químicos para un componente en soluciones binarias*

Componente	Leyes	Estado estándar	Potencial químico	Estado de referencia
Solvente (convención 1)	Raoult	Solvente puro	$\mu=\mu^*+RT\ln a$ $a=p/p^*$, $a=\gamma x$	$\gamma\to 1$, $x\to 1$
Soluto (convención 2)	Henry	Estado hipotético de soluto puro a la presión de vapor K_H	$\mu=\mu^\dagger + RT\ln a$ $a=p/K_H$, $a=\gamma x$	$\gamma\to 1$, $x\to 0$
Soluto (convención 2)	Comportamiento de la solución real diluida	Estado hipotético de soluto en una solución de molalidad $m^\varnothing = 1$ resultado de la extrapolación del comportamiento observado en solución diluida (ver el diagrama p vs m).	$\mu=\mu^\Xi + RT\ln a$ $a=\gamma.m/m^\varnothing$ p, K_H, $m^\varnothing=$, m	$\gamma\to 1$, $m\to 0$ En este diagrama se muestra el comportamiento de la presión de vapor de un soluto no electrolito en función de m. La extrapolación del comportamiento hasta $m_0=1$ define la K_H en este estado hipotético.

12.13.1 ¿Depende el potencial químico de un componente de los distintos estados de referencia que pueden elegirse?

El potencial químico es una función de estado, y en consecuencia su valor no depende del estado de referencia a elegir. Analizaremos este punto con detalle. Consideremos el proceso de mezcla de dos líquidos A y B para dar una solución real de fracción molar x_A. Es importante especificar las condiciones inicial y final indicando las K_H de cada especie, sus presiones de vapor, p*, actividades y potenciales químicos.

Estado inicial (I): n_A, A(l), p_A^*, μ_A^*, K_{HA}, a_{AI},

n_B, B(l), p_B^*, μ_B^*, K_{HB}, a_{BI},

Estado final (F): n_A, A(l), p_A, μ_A, a_{AF},, x_A

n_B, B(l), p_B, μ_B, a_{BF}, x_B

El aumento de energía libre será:

$$\Delta G = G_F - G_I = n_A(\mu_A - \mu_A^*) + n_B(\mu_B - \mu_B^*) \Rightarrow \Delta G = n_A.RT\ln\frac{a_{AF}}{a_{AI}} + n_B.RT\ln\frac{a_{BF}}{a_{BI}} \quad \textbf{12.74}$$

Para el componente A

$$\frac{a_{AF}}{a_{AI}} = \frac{\dfrac{p_A}{p^{\circ}_{A,ref}}}{\dfrac{p^*_A}{p^{\circ}_{A,ref}}} = \frac{p_A}{p^*_A} \qquad \textbf{12.75a}$$

Para el componente B

$$\frac{a_{BF}}{a_{BI}} = \frac{\dfrac{p_B}{p^{\circ}_{B,ref}}}{\dfrac{p^*_B}{p^{\circ}_{B,ref}}} = \frac{p_B}{p^*_B} \qquad \textbf{12.75b}$$

El cambio de potencial químico en la Ec. 12.74 es independiente del estado de referencia elegido, dependiendo solamente de las propiedades de los estados involucrados en el proceso.

En consecuencia, el potencial químico de una especie en un estado determinado puede escribirse (ver Sección 12.11),

$$\mu_{A(sol)} = \mu^{\Theta}_A + RT\ln\frac{p_A}{p^{\Theta}} = \mu^* + RT\ln a_{A,R} = \mu^{\dagger}_A + RT\ln a_{A,H} \qquad \textbf{12.76a}$$

$$\mu_{B(sol)} = \mu^{\Theta}_B + RT\ln\frac{p_B}{p^{\Theta}} = \mu^*_B + RT\ln a_{B,R} = \mu^{\dagger}_B + RT\ln a_{B,H} \qquad \textbf{12.76b}$$

En las Ec. 12.76a y 12.76b, la nomenclatura $a_{k,R}$ y $a_{k,H}$ se refieren a las actividades calculadas según el estado de referencia solvente (R) y el estado de referencia soluto (H) respectivamente. Esto es, para el caso que corresponda, a_R= p/p* o a_H=p/K_H.

12.13.2 ¿Cómo se corrige al estado estándar?

Las determinaciones realizadas se basaron en el empleo de estados de referencias. Sin embargo, las actividades deben corregirse al estado estándar. Para un líquido puro, la actividad es unitaria. En esas condiciones, a la $p^{\varnothing}$, la presión de vapor del líquido (p_S, S de estándar) difiere del valor de la presión de vapor p* (que puede ser elegido como estado de referencia, pero en general podemos tomar el valor $p°_{ref}$).

La actividad de un componente en una solución calculada sobre la base del estado estándar (a_S) vale $a_S = \dfrac{p}{p_S}$, donde p es la presión del componente en

esa solución. La actividad calculada sobre la base del estado de referencia (donde la presión es $p°_{ref}$) será el valor $a_R = \frac{p}{p^{\circ}_{ref}}$. Luego, la relación entre estas actividades será: $a_S = a_R \frac{p^{\circ}_{ref}}{p_S}$. Pero como hemos visto $\ln \frac{p_S}{p^{\circ}_{ref}} = \frac{\overline{V}_L}{RT}$. En general, $\frac{p_S}{p^{\circ}_{ref}} \approx 1$, de manera que $a_S \approx a_R$. A los efectos prácticos, no haremos correcciones al estado estándar de las actividades medidas empleando los estados de referencia de Raoult o de Henry.

12.14 Cálculo de la actividad de un componente conociendo el de otro

Para realizar este tipo de cálculos es necesario tener presente la relación de Gibbs-Duhem.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \Rightarrow\Rightarrow n_1 d\ln a_1 + n_2 d\ln a_2 = 0 \Rightarrow x_1 d\ln a_1 + x_2 d\ln a_2 = 0$$

Como $a_k=\gamma_k.x_k$, reemplazando en la ecuación anterior, se obtiene

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0 \text{ pues } x_1 d\ln x_1 + x_2 d\ln x_2 = 0$$

Tenemos dos casos generales:

1.- Se conoce la actividad del soluto evaluada sobre la base del estado de referencia de la solución real diluida y se desea evaluar la actividad del solvente.

En esta situación, $d\ln\gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\ln\gamma_2$, debiéndose cumplir las siguientes condiciones: $\lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 = 1 \Rightarrow \lim_{x_2 \to 0} \ln\gamma_2 = 0$ y simultáneamente, $\lim_{x_1 \to 1} \gamma_1 = 1$.

La integración de la ecuación $d\ln\gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\ln\gamma_2$ debe hacerse entre los siguientes límites: $\int_{x_1=1}^{x_1} d\ln\gamma_1 = -\int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d\ln\gamma_2$, luego

$$\ln\gamma_1 = -\int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d\ln\gamma_2. \qquad \textbf{12.77}$$

En la Fig. 12.15 se muestra cómo se evalúa la integral 12.77 a partir de medidas de factores de actividad del soluto tomando como estado de referencia la solución real diluida.

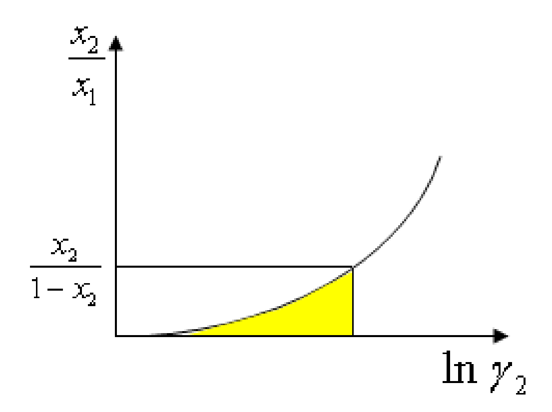


Fig. 12.15: *Representación de la relación x_2/x_1 versus $\ln\gamma_2$.*

La integral en la Ec. 12.77 se corresponde numéricamente con el área bajo la curva para la relación definida como $\frac{x_2}{1-x_2}$.

2.- Se conoce la actividad del solvente calculada sobre la base de la ley de Raoult (se puede dar el caso en el que la actividad del soluto se calcule sobre la base de la misma ley)

El problema en este caso no puede tratarse gráficamente como en el anterior. Esto se debe a que el comportamiento del integrando

$\int_{\gamma_2=1}^{\gamma_2} d\ln\gamma_2 = -\int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\ln\gamma_1$ es divergente cuando nos acercamos a la condición de solución real diluida. El comportamiento gráfico se muestra a continuación:

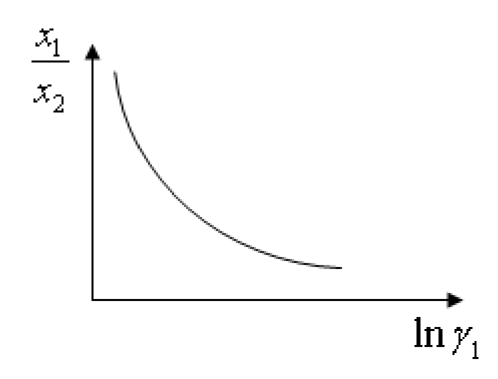


Fig. 12.16: *Representación de x_1/x_2 versus $\ln\gamma_1$.*

Obsérvese que el integrando de la ecuación $\int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\ln\gamma_1$ es divergente cuando $x_2 \rightarrow 0$

Lewis propuso un método de integración que trata de amortiguar el efecto de la divergencia en la integral, realizando un cambio de ejes coordenados. Para ello se define la función h, según la ecuación $h = \frac{\ln a_1}{r} + 1$, donde $r = \frac{x_2}{x_1}$. Puede demostrarse rápidamente que $\frac{lím}{x_1 \rightarrow 1} \frac{\ln a_1}{r} = -1$ y h=0. Luego, operando sobre esta función h, $dh = \frac{d\ln a_1}{r} - \frac{\ln a_1}{r^2} dr$. Reemplazando en la relación de Gibbs-Duhem,

$$d\ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\ln a_1 = -\frac{d\ln a_1}{r} = -dh - \frac{\ln a_1}{r^2} dr = -dh - (h-1)\cdot d\ln r$$

A partir de esta relación, $d\ln\frac{a_2}{r} = -dh - \frac{h}{r}\cdot dr$ y tomando la solución real diluida como estado de referencia, $\frac{lím}{x_2 \rightarrow 0} \ln\frac{a_2}{r} = 0$, es posible escribir:

$$\ln\frac{a_2}{r} = -h - \int_{r=0}^{r} \frac{h}{r}\cdot dr \qquad \mathbf{12.78}$$

La integral $\int_{r=0}^{r} \frac{h}{r}.dr$ puede resolverse gráficamente representando $\frac{h}{r}$ versus r. Esta integral es convergente, pero en general para $r \rightarrow 0$ presenta cierto grado de dispersión que debe tenerse en cuenta al evaluarla. Un comportamiento típico se esquematiza a continuación.

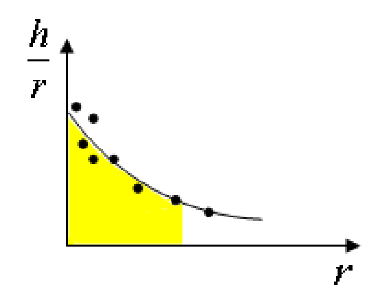


Fig. 12.17: *Tratamiento de la integral* $\int_{r=0}^{r} \frac{h}{r}.dr$. *El área bajo la curva representa el valor de la integral que se desea calcular.*

Finalmente, en la escala de molalidades, la actividad del soluto se calcula de la siguiente forma:

$$\ln\frac{a_2}{m} = -h - \int_{m=0}^{m} \frac{h}{m}\cdot dm \qquad \textbf{12.79}$$

12.15 Funciones exceso

Hemos visto que en una solución ideal, $\Delta H_{mezcla\ ideal}=0$ y en consecuencia

$$\Delta G_{mezcla\ ideal} = \Delta G_I = -T.\Delta S_{mezcla\ ideal} = RT.x_1 \ln x_1 + RTx_2 \ln x_2$$

Si la mezcla no es ideal, se introduce el concepto de función exceso en general como la diferencia entre el cambio observado de una propiedad dada y la esperable para una solución ideal. Así, la función exceso energía libre en particular G^E queda definida como

$G^E = \Delta G_{real} - \Delta G_I$ (expresada por mol de mezcla)

Las funciones exceso correspondientes a otras magnitudes termodinámicas son

$V^E = \Delta V_{real} - \Delta V_I = \Delta V_{real}$ (expresada por mol de mezcla)

$H^E = \Delta H_{real} - \Delta H_I = \Delta H_{real}$ (expresada por mol de mezcla)

$S^E = -\frac{\partial G^E}{\partial T} = \Delta S_{real} - \Delta S_{ideal}$ (expresada por mol de mezcla)

En el caso de las funciones exceso volumen y entalpía, los aumentos de volumen y entalpía al formarse una solución ideal son nulos.

Se pueden dar combinaciones que definen categorías de soluciones

- ✓ *Soluciones regulares*: son aquellas donde H^E es distinta de cero y $S^E=0$. A esta condición se acercan sistemas que constan de moléculas de dimensiones similares.
- ✓ Soluciones atérmicas: son aquellas donde $H^E=0$ pero S^E es distinta de cero.
- ✓ Solución ideal: es una solución que es regular y atérmica.

Las categorías mencionadas son casos límite de las soluciones reales, que no son ni regulares ni atérmicas.

12.16 Ecuaciones generales para mezclas líquidas

Hemos visto que la expresión del potencial químico para componentes en

soluciones reales binarias, tomando el estado de referencia solvente, se expresa como $\mu_k = \mu_k^* + RT.\ln a_k$ con $a_k = \frac{p_k}{p_k^*} = x_k \gamma_k$.

Introduciendo esta definición en la ecuación para el potencial químico, se obtiene

$$\mu_k = \mu_k^* + RT.\ln x_k + RT.\ln \gamma_k = \mu_{k,ideal} + RT.\ln \gamma_k \qquad \textbf{12.80}$$

En la Ec. 12.80, el término $\mu_{k,ideal}$ describe el potencial químico esperable para una solución ideal. El término $RT.\ln\gamma_k$ expresa la magnitud de la desviación de la idealidad. A partir de esta expresión podemos definir el potencial químico exceso μ^E para la especie k-ésima de la siguiente manera:

$$\mu_k - \mu_{k,ideal} = \mu^E = RT.\ln \gamma_k \qquad \textbf{12.81}$$

Como puede apreciarse, el potencial químico exceso está definido por el factor de actividad de la especie en cuestión (tomando la ley de Raoult como estado de referencia).

El potencial químico exceso admite su propio desarrollo del virial en término de la composición. Una condición implícita en esta definición para μ^E requiere que se satisfaga:

$$\lim_{x_k \to 1} (\mu_k - \mu_{k,ideal}) = \lim_{x_k \to 1} \mu^E = RT.\lim_{x_k \to 1} \ln \gamma_k = 0 \qquad \textbf{12.82}$$

Los factores de actividad de un soluto y un solvente (ambos calculados empleando el estado de referencia solvente), se pueden expresar de la siguiente manera

$$\frac{\mu^E}{RT} = \ln \gamma_k = \alpha_k (1 - x_k) + \frac{1}{2}\beta_k (1 - x_k)^2 + .. \qquad \textbf{12.83}$$

A partir del cumplimiento de la relación de Gibbs-Duhem (o la de Gibbs-Helmholtz), se debe verificar que $\alpha_k = 0$ para ambos componentes. Luego,

$$\frac{\mu^E}{RT} = \ln \gamma_k = \frac{1}{2}\beta_k (1 - x_k)^2 + .. \qquad \textbf{12.84}$$

12.17 Concepto de solución regular

Una relación que se verifica en ciertos sistemas deja al primer término del desarrollo dado por la Ec. 12.84 como único significativo. En estos casos, el coeficiente β_k es el mismo para los dos componentes. Este coeficiente que puede ser mayor, menor o igual a cero. Entonces,

$$\ln \gamma_k = \beta(1-x_k)^2 \Rightarrow\Rightarrow \gamma_k = \frac{p_k}{x_k p_k^*} = \exp\left[\beta(1-x_k)^2\right] \qquad \textbf{12.85}$$

Esta ecuación se conoce también como la relación de Margules. Los sistemas que se ajusta a este tipo de comportamiento suelen denominarse ***soluciones regulares*** siempre que $S^E=0$ y las moléculas tengan tamaños similares y no se asocien por enlaces de hidrógeno en solución. En una solución donde $S^E=0$, la distribución de las partículas y sus orientaciones relativas son las que deberían esperarse para una solución ideal. Luego, no deben existir cambios de entropía al pasar de una solución ideal a una regular. El proceso debe ser a volumen constante para evitar que existan contribuciones a la entropía por pequeñas variaciones en el volumen del sistema, que está expresado por una de las relaciones de Maxwell: $(\partial S/\partial V)_{T,n}=(\partial P/\partial T)_{V,n}=\alpha/\beta$.

12.18 Expresiones de van Laar para el factor de actividad

Otro tipo de expresión para el factor de actividad se debe a Johannes Van Laar (Holanda, 1860-1938). Estas ecuaciones son de la forma: $\ln \gamma_k = \dfrac{a_k}{(1+b_k.r_k)^2}$. En esta expresión $r_k = \dfrac{x_k}{(1-x_k)}$ y además, $a_1.b_2=a_2$ y $a_2.b_1=a_1$.

Esta ecuación experimental permite evaluar los factores de actividad tomando los estados de referencia descriptos por las convenciones estudiadas, esto es, los estados de referencia solvente (*convención 1)* y soluto (*convención 2*).

Obsérvese que el factor de actividad del solvente se expresa como función de la relación $r_1 = \dfrac{x_1}{(1-x_1)} = \dfrac{x_1}{x_2}$. Por lo tanto cualquier cambio en γ_1 se deberá a cambios en r_1. Entonces, si $\ln\gamma_1=f(r_1)$, se debe cumplir que $d\ln\gamma_1 = \dfrac{\partial \ln \gamma_1}{\partial r_1} dr_1$.

Con esta relación en mente, la aplicación del método que permite evaluar el factor de actividad del soluto a partir del conocimiento del factor de actividad del solvente, requiere que se trabaje con la relación

$$\int_{\gamma_2=1}^{\gamma_2} d\ln\gamma_2 = -\int_{r_{1,ref}}^{r_1} r_1 \frac{\partial \ln\gamma_1}{\partial r_1} dr_1 .$$

En esta ecuación, $r_{1,ref}$, es el valor que adopta la relación $r_1 = \frac{x_1}{(1-x_1)} = \frac{x_1}{x_2}$ en el estado de referencia elegido. Si se adopta la ley de Raoult como estado de referencia, $r_{1,ref} \to \infty$, mientras que si se adopta la solución real diluida, $r_{1,ref} \to 0$.

En general, $\ln\gamma_1 = \frac{a_1}{(1+b_1.r_1)^2}$. Diferenciando, se obtiene $d\ln\gamma_1 = -2b_1 \frac{a_1\gamma_1}{(1+b_1r_1)^3} dr_1$.

Reemplazando en la integral, ésta toma la forma siguiente:

$$\int_{\gamma_2=1}^{\gamma_2} d\ln\gamma_2 = 2.b_1\int_{r_{1,ref}}^{r_1} r_1 \frac{a_1}{(1+b_1r_1)^3} dr_1 \quad \Rightarrow \quad \ln\gamma_2 = 2.b_1\int_{r_{1,ref}}^{r_1} r_1 \frac{a_1}{(1+b_1r_1)^3} dr_1$$

La solución de esta integral puede hallarse en manuales específicos o bien resolverse por partes. El resultado es:

$$\ln\gamma_2 = 2a_1b_1 \int_{r_{1,rev}}^{r_1} r_1 \frac{1}{(1+b_1r_1)^3} dr_1 = \frac{2a_1}{b_1}\left[-\frac{1}{(1+b_1r_1)} + \frac{1}{2\cdot(1+b_1r_1)^2} \right]_{r_{1,rev}}^{r_1}$$

Esta ecuación es general para este problema y los valores que tome γ_2 dependerán de la convención empleada.

Caso 1: Tomando como estado de referencia la ley de Raoult (R): ($r_{1,ref} \to \infty$)

$$\ln\gamma_{2,R} = 2.a_1.b_1\int_{\infty}^{r_1} r_1 \frac{1}{(1+b_1r_1)^3} dr_1 = \frac{2.a_1}{b_1}\left[-\frac{1}{(1+b_1r_1)} + \frac{1}{2.(1+b_1r_1)^2} \right] \qquad \textbf{12.86}$$

Caso 2: Tomando como estado de referencia la solución real diluida ($r_{1,ref} \to 0$) o de Henry (H)

$$\ln\gamma_{2,H} = 2.a_1.b_1\int_{0}^{r_1} r_1 \frac{1}{(1+b_1r_1)^3} dr_1 = \frac{2.a_1}{b_1}\left[-\frac{1}{(1+b_1r_1)} + \frac{1}{2.(1+b_1r_1)^2} + \frac{1}{2} \right] \qquad \textbf{12.87}$$

Reemplazando por los valores indicados en el enunciado, conducen a las relaciones buscadas.

Los coeficientes de actividad calculados según los dos estados de referencia

están acotados. En este ejemplo, $\ln\frac{\gamma_{2,R}}{\gamma_{2,H}}=-\frac{a_1}{b_1}$

Ejemplo de aplicación

Las especies Cd y Hg se conocen por su impacto ambiental negativo. Las amalgamas de Cd por otro lado, se emplean en la pila patrón de Weston para medidas de fuerza electromotriz de pilas. Para amalgamas de Cd se ha medido la presión de vapor de Hg sobre estas soluciones a 323°C. La expresión de van Laar experimental es $\ln\gamma_1=-\frac{1{,}40}{(1+1{,}90.r_1)^2}$. En este ejemplo, a_1=1,40 y b_1=1,90.

La aplicación de las Ec. 12.86 y 12.87 permite evaluar el factor de actividad en términos de la convención 1 o la convención 2. Los factores de actividad correspondientes para r_1=1 son respectivamente:

Convención 1: $\ln\gamma_2^R$= -0,4206, de donde se obtiene γ_2^R= 0,6566.

Convención 2: $\ln\gamma_2^H$= 0,3163, luego, γ_2^H= 1,3720

Este sistema presenta desviaciones negativas respecto de la ley de Raoult.

12.19 Teoría de Van Laar para soluciones reales

Los líquidos son sistemas de una alta densidad de partículas, cuyo tratamiento es más complejo que el del estado gaseoso.

Existen distintas maneras de acercarse al tratamiento de líquidos y soluciones, la mayoría de los cuales requiere analizar interacciones de muchas partículas que interactúan simultáneamente. A temperatura constante, la energía potencial puede tratarse como suma de contribuciones de partículas agrupadas de a pares, de tres, de cuatro, etc. En general, las interacciones de muchas partículas impide que existan soluciones exactas, pero se puede alcanzar una descripción adecuada con un enfoque estadístico. En la literatura moderna la calidad de la simulación estadística predice comportamientos que describen de manera muy adecuada los resultados experimentales. Esta aproximación experimental es en muchos casos muy confiable y permite tratar numerosos sistemas con niveles variables de complejidad.

El modelo de van Laar es una aproximación sencilla que describe adecuadamente las soluciones regulares, y muestra a grandes rasgos la

importancia de las interacciones entre las moléculas en el apartamiento del comportamiento ideal.

Para comprender qué aspectos deben tenerse en cuenta para el tratamiento teórico de las soluciones reales y así obtener una descripción mínima de la naturaleza de las desviaciones, debemos considerar los siguientes hechos al comparar las soluciones ideales y reales:

1. Solución ideal:

Los aspectos centrales a tener en cuenta para analizar una solución ideal son:

- ✓ No deben existir cambios térmicos al mezclar **dos líquidos**, $\Delta H=0$
- ✓ No deben existir cambios de volumen al mezclar **esos líquidos**, $\Delta V=0$
- ✓ Existe un cambio de entropía asociada a la mezcla que es positiva, $\Delta S=-R.\Sigma_k n_k \ln x_k$
- ✓ Toda mezcla se produce a T y P constantes, de manera que se debe cumplir que la mezcla de dos líquidos para dar una solución ideal es un proceso adiabático, Q = 0, y que el trabajo neto de formación de la mezcla sea nulo, W = -P.ΔV. Luego, **no debe existir variación de energía interna** ($\Delta U=0$).

La variación de energía interna se debe al cambio en al menos dos de las formas de energías que contribuyen a ella, la cinética molecular y la energía potencial resultante de las interacciones intermoleculares. En el proceso de formación de una solución debe considerarse:

- *Que al ser un proceso a T constante, no existe la contribución proveniente de cambios en la energía cinético-molecular*
- *Que si $\Delta U = 0$, al formarse una solución ideal, no deben existir cambios en las interacciones intermoleculares.*

Esta última consideración sugiere que, si en el entorno de una molécula dada, se la reemplaza por otro tipo de molécula, la primera en promedio "no reconoce este cambio". Por lo tanto, si ϕ_{AA}, ϕ_{BB} y $\phi_{AB} = \phi_{BA}$ representan las interacciones **entre pares** de moléculas iguales y distintas, entonces, al formarse una solución ideal, el cambio en la energía de interacción entre pares de partículas, definido como $\Delta\phi = \phi_{ij} - \frac{1}{2}[\phi_{11} + \phi_{22}]$ debe ser cero para que se cumpla que **$\Delta U = 0$.**

2. **Solución real*:***

Los puntos de interés para analizar el comportamiento de las soluciones reales son:

- ✓ ***Existen*** cambios térmicos al mezclar **dos líquidos**,
- ✓ ***Existen*** cambios de volumen al mezclar **esos líquidos**,
- ✓ ***Existe*** un cambio de entropía asociada a la mezcla que es positiva

En consecuencia:

- ✓ la mezcla de dos líquidos deja de ser un proceso adiabático; $Q \neq 0$
- ✓ el trabajo ya no es nulo (aunque pequeño), $W \neq -P.\Delta V$

Luego, **debe existir variación en la energía interna U.**

Por lo discutido previamente, deben analizarse los cambios en las energías cinética molecular y potencial resultante de las interacciones intermoleculares.

- *Que al ser un proceso a T constante, no deben existir contribuciones provenientes de cambios en la energía cinético-molecular.*
- *Pero como ahora $\Delta U \neq 0$, al formarse una solución ideal, deben existir cambios en energía potencial resultante de cambios en las interacciones intermoleculares.*

Como se indicara, no hay un solo modo de aproximación para describir estos sistemas.

El modelo de Van Laar pretende describir algunos casos, y mediante su formulación ***dar una expresión para el factor de actividad de un componente en términos de la ley de Raoult como estado de referencia***.

Para su desarrollo, se realizan algunas hipótesis, teniendo presente que la energía potencial de una solución es la energía de interacción total entre sus moléculas.

12.19.1 Desarrollo de la teoría

✓ ***Hipótesis de trabajo***

1) Se considerarán moléculas similares entre sí en cuanto a su tamaño y forma.

2) Sólo se consideran los efectos debidos a las moléculas vecinas (hay que

tener presente que en la fase líquida, la densidad de moléculas es alta, y por lo tanto es de esperar que alrededor de una molécula dada, se encuentren un número importante de ellas como vecinas). En el modelo, el número de vecinos es constante.

3) Se ignorarán los efectos de moléculas que se encuentran después del primer grupo de vecinas y las más alejadas.

4) Para evaluar los cambios posibles en la energía potencial, se considerarán sólo las interacciones entre moléculas “vecinas”.

5) Se supondrá que la distribución estadística de partículas es la misma que en una solución ideal. Como esta noción está estrechamente relacionada con la entropía, entonces la entropía de exceso (medida como la diferencia entre la real y la experimental) debe ser cero. **La validez de esta hipótesis se contrasta con la calidad de las predicciones (como siempre lo hemos hecho).**

La consideración 2, puede verse de la manera esquematizad en la Fig. 12.18 donde se llamando A y B a los tipos de moléculas,

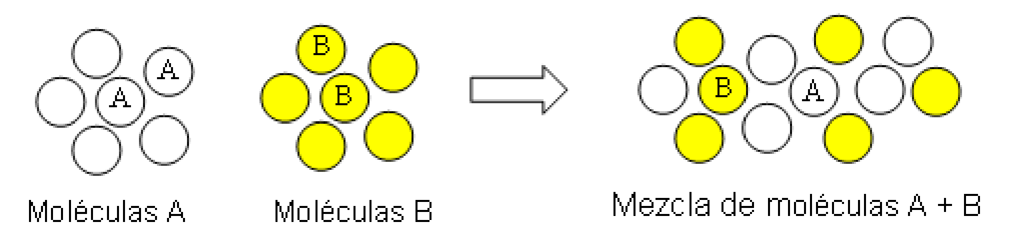


Fig. 12.18: *Proceso de mezcla de líquidos A y B.*

En la Fig. 12.18, el número de vecinos cercanos es siempre el mismo. Llamemos a este número ***c***.

Consideremos un sistema formado por N_A moléculas del componente A y N_B moléculas del componente B. Las fracciones molares de A y de B en las soluciones serán

$$x_A = \frac{N_A}{N} \quad ; \quad x_B = \frac{N_B}{N} \qquad con \qquad N = N_A + N_B$$

Cada molécula de ambos componentes está rodeada por un ***c*** moléculas vecinas.

La siguiente etapa consiste en evaluar cuántas moléculas de A son vecinas cercanas (consideradas al azar) a una molécula de A en la mezcla para evaluar los cambios de energía interna.

Si fuese un componente puro, sería c moléculas de A, pero en la solución, dependerá de la fracción del número total de moléculas. Por lo tanto, el número de moléculas de A vecinas a una de A = $cx_A = c\frac{N_A}{N}$. De manera similar, el número de moléculas de B que rodean a la de A = $cx_B = c\frac{N_B}{N}$.

Si ahora las interacciones **se consideran entre pares** A-A, B-B y A-B, la energía de interacción entre una molécula A y sus *c* vecinos (sumamos por pares) está esquematizado en la Fig. 12.89,

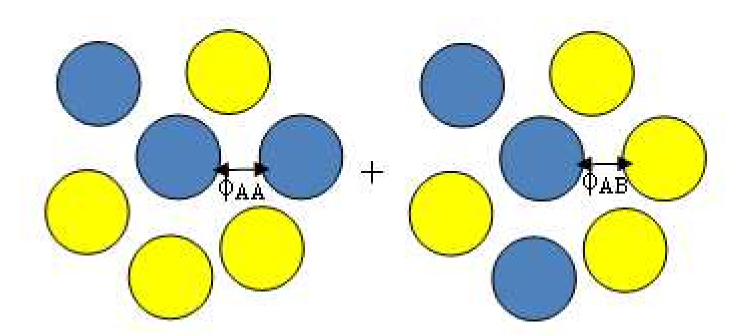


Fig. 12.19: *Esquema de las interacciones entre pares de moléculas.*

La contribución al potencial de interacción originado por las moléculas del tipo A queda expresado en la Ec. 12.88,

$$\phi_{A,A}.cx_A + \phi_{A,B}.cx_B = \phi_{A,A}.c\frac{N_A}{N} + \phi_{A,B}.\frac{cN_B}{N} \qquad \textbf{12.88}$$

Donde $\phi_{A,\,A}$ es la energía de interacción entre un par de moléculas de A y $\phi_{A,\,B}$ es la energía de interacción entre una molécula de A y una de B.

Como en el sistema hay N_A moléculas del tipo A, la contribución de este grupo de pares a la energía total de interacción de las moléculas de A es:

$$N_A\left(\phi_{A,A}.cx_A + \phi_{A,B}.cx_B\right) = \phi_{A,A}.c\frac{N_A^2}{N} + \phi_{A,B}.\frac{cN_AN_B}{N} \qquad \textbf{12.89}$$

La energía de interacción de N_B moléculas del componente B será

$$N_B\left(\phi_{B,B}.cx_B + \phi_{A,B}.cx_A\right) = \phi_{B,B}.c\frac{N_B^2}{N} + \phi_{A,B}.\frac{cN_AN_B}{N} \qquad \textbf{12.90}$$

Donde $\phi_{B,B}$ es la energía de interacción entre un par de moléculas de B.

La energía interna del sistema U es suma de la energía cinética y la energía potencial. Como el presente análisis se realizará a temperatura constante, sólo se tendrá en cuenta la contribución a la energía potencial, y por simplicidad se la indicará con la misma notación. Así, esta contribución a la energía interna semisuma de las Ec. 12.89 y 12.90, para no computar dos veces las interacciones de una molécula. Luego,

$$U = \frac{c}{2}\left[\phi_{A,A}.\frac{N_A^2}{N} + \phi_{A,B}.\frac{N_AN_B}{N} + \phi_{B.B}.\frac{N_B^2}{N} + \phi_{A,B}.\frac{N_AN_B}{N}\right] \qquad \textbf{12.91}$$

Cuando se forman **dos pares aislados** del tipo AB a partir de dos pares AA y BB, el cambio de energía potencial es

$$2\phi_{A,B} - \phi_{A,A} - \phi_{B,B}$$

Luego, el cambio de energía potencial, $\Delta\phi$, debido a la formación de **un** par AB en las mismas condiciones es

$$\Delta\phi = \phi_{A,B} - \frac{1}{2}\left(\phi_{A,A} + \phi_{B,B}\right)$$

Cuando se forman *c* pares AB a partir de *c*/2 en las mismas condiciones es, el cambio en la energía potencial asociado, Δu^0,

$$\Delta u^0 = c.\left[\phi_{A,B} - \frac{1}{2}\left(\phi_{A,A} + \phi_{B,B}\right)\right] = c.\Delta\phi \qquad \textbf{12.92}$$

Ahora, la contribución a la energía interna **U** debido al cambio en la energía potencial puede escribirse en términos de Δu^0. Para ello despejemos $\phi_{A,B}$ en términos de $c\Delta\phi$ y reemplazándola en le expresión para U de la siguiente manera

$$N\,U = \frac{c}{2}\left[\phi_{A,A}.N_A^2 + \phi_{B.B}.N_B^2 + 2.N_AN_B\left(\Delta u^0\right)\right] \qquad \textbf{12.93}$$

Cuando $N_B = 0$, esta ecuación dará la energía potencial de las moléculas A en el líquido A puro, u^0_A. Luego,

$$u_A^0 = \frac{c}{2}\phi_{A,A}.N_A$$

✓ Utilizando una definición análoga para $u^0{}_B$

$$u_B^0 = \frac{c}{2}\phi_{B,B}.N_B$$

✓ Por lo tanto, la energía interna antes de la mezcla de los líquidos será

$$U^0 = N_A u_A^0 + N_B u_B^0 \qquad \textbf{12.94}$$

✓ De esta forma, U puede escribirse como

$$U = U^0 + \frac{N_A N_B}{N}\Delta u^0 \qquad \textbf{12.95}$$

✓ Luego, el **cambio de energía potencial**, ΔU = **U – U⁰**, que experimenta el sistema cuando se forma una solución a partir de N_A moléculas de A y N_B moléculas de B. será

$$\Delta U = \frac{N_A N_B}{N}\Delta u^0 \qquad \textbf{12.96}$$

✓ En términos de la fracción molar del componente A, x_A y del número total del moléculas, $N = N_A + N_B$.

$$\Delta U = x_A(1 - x_A)\ N\ \Delta u^0 \qquad \textbf{12.97}$$

Consecuencias asociadas a la Ec. 12.97:

✓ Si la mezcla ocurre sin cambio de volumen, entonces el calor intercambiado es ΔU.

✓ Si ΔU = 0, entonces se anula si Δu^0; lo que **no implica** que $\phi_{A,A}$, $\phi_{B,B}$ y $\phi_{A,B}$ sean iguales entre sí, pero debe cumplirse que

$$\phi_{A,B} = (½)\ [\phi_{A,A} + \phi_{B,B}]$$

12.19.2 Ecuación para el factor de actividad en términos de este modelo

Suponiendo que el cambio de entropía asociado con la formación de la solución es el mismo que el calculado para soluciones ideales (S^E=0).

$$\Delta S = -\ N\ k\ [x_A \ln (x_A) + x_B \ln (x_B)]$$

Entonces el cambio de energía libre de Helmholtz, A dado por.

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Podrá escribirse teniendo presente $\Delta U = x_A(1-x_A)\ N\ \Delta u^0$ y

$\Delta S = -N\,k[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$

Luego,

$$\Delta A = x_A(1-x_A)\ N\ \Delta u^0 + NkT[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \qquad \textbf{12.98}$$

Recordando que el potencial químico está definido según $\mu_k = \left(\frac{\partial A}{\partial n_k}\right)_{T,V,n\neq n_k}$

Definiendo el potencial químico por partícula $N_k=N_0.n_k$, con (N_0=número de Avogadro)

$$\mu_k = N_0\left(\frac{\partial A}{\partial N_k}\right)_{T,V,N\neq N_k}$$

El cambio en el potencial químico del componente A, $\Delta\mu_A$, puede calcularse derivando ΔA respecto de N_A. De aquí

$$\Delta\mu_k = N_0 kT \ln x_k + N_0(1-x_k)^2 \Delta u^0 \qquad \textbf{12.99}$$

En esta última relación $\Delta\mu_k$ representa la siguiente diferencia

$$\Delta\mu_k = \mu_k - \mu_k^*$$

Con μ_k^* el potencial químico del líquido puro. A partir de la Ec. 12.99,

$$\mu_k = \mu_k^* + RT \ln x_k + N_0(1-x_k)^2 \Delta u^0$$

Esta ecuación vale para los componentes A y B.

Si se compara esta expresión con la conocida ecuación para el componente A (o B)

$$\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A + RT\ln\gamma_A = \mu_A^* + RT\ln x_A + N_0\ (1-x_A)^2 \Delta u^0$$

Se obtiene una expresión del coeficiente de actividad γ_A

$$RT\ln\gamma_A = N_0\ (1-x_A)^2 \Delta u^0 \qquad \textbf{12.100}$$

Para el componente B vale una expresión similar: $RT\ln\gamma_B = N_0\ (1-x_B)^2 \Delta u^0$

Debe observarse que en el límite x→1 para cada componente, el factor de actividad tiende a la unidad, por lo que el modelo es consistente con el estado de referencia basado en la ley de Raoult (o convención I o solvente).

Como los factores de actividad según la ley de Raoult están dados por $\gamma_k = \dfrac{p}{x_k p_k^*}$, se obtienen las siguientes expresiones para las presiones parciales p_k

$$p_k = x_k p_k^* e^{\left[\frac{N_0 (1-x_k)^2 \Delta u^0}{RT}\right]} \quad \Rightarrow \quad p_k = x_k p_k^* e^{\left[\frac{\Delta u^0}{kT}(1-x_k)^2\right]} \qquad \textbf{12.101}$$

El cociente $\dfrac{\Delta u^0}{kT}$ no depende de la composición. Llamando β a este cociente, se obtiene la ecuación buscada, que se conoce también como relación o ecuación de Margules;

$$p_k = x_k p_k^* e^{\left[\beta (1-x_k)^2\right]} \qquad \textbf{12.102}$$

El tipo de solución que cumple con esta ecuación se llama **regular.**

Si β > 0 el factor de actividad es mayor que la unidad, y esto se corresponde con una desviación positiva de la ley de Raoult. Por lo tanto, $\Delta u^0 > 0$. Esto implica que

$$\phi_{A,B} > (½) [\phi_{A,A} + \phi_{B,B}]$$

En esta situación, ΔU > 0 y como el cambio de volumen es despreciable en el marco de este modelo, la mezcla es **un proceso endotérmico**. Las interacciones entre A y B son **menos favorables** que las de A con A o las de B con B. En este tipo de procesos ambos tipos de moléculas tenderán a escaparse hacia la fase gaseosa, aumentando la presión. Se corresponde a una desviación positiva de la ley de Raoult.

12.19.3 Cálculo de la constante de Henry en términos del modelo

Este modelo permite el cálculo de la constante de Henry. Para ello, debe recordarse que

$$K_{H,k} = \lim_{x_k \to 0} \frac{p}{x_k}$$

Reordenando la Ec. 12.102, $\dfrac{p_k}{x_k} = p_k^* e^{\left[\beta (1-x_k)^2\right]}$

Si se toma el límite para $x_k \rightarrow 0$ se obtendrá la constante de Henry del k-ésimo componente,

$$K_{H,k} = \lim_{x_k \to 0} \frac{p_k}{x_k} = p_k^* e^{\beta} \qquad \textbf{12.102}$$

12.19.4 Evaluación/estimación del parámetro β en términos del modelo

Este parámetro puede evaluarse de la siguiente manera (además de conocer tanto K_{Hk} y p_k^*).

a.- a partir de presiones de vapor de los componentes en las soluciones para distintas composiciones. Si β no es constante, entonces la solución no es regular.

b.- a partir de medidas de la presión total sobre soluciones.

✓ En general, el factor de actividad es una función más compleja de la composición que la predicha por la ecuación previa. Esto permite evaluar el parámetro β a partir de la presión de vapor de una mezcla binaria. Si p_A^* y p_B^* son las presiones de los componentes puros, y en una mezcla de estos líquidos la presión parcial de cada uno de ellos puede expresarse como

$$p = p_A^* x_A e^{\left[\beta x_B^2\right]} + p_B^* x_B e^{\left[\beta x_A^2\right]} \qquad \textbf{12.103}$$

Entonces debe verificarse que las pendientes a la curva de presión total tomadas en ambos extremos del diagrama cumplen las igualdades:

$$\lim_{x_B \to 0} \left(\frac{dp}{dx_A} \right) = p_A^* e^{[\beta]} - p_B^* = K_{H,A} - p_B^* \qquad \textbf{12.104}$$

y

$$\lim_{x_A \to 1} \left(\frac{dp}{dx_A} \right) = p_A^* - p_B^* e^{[\beta]} = p_A^* - K_{H,B} \qquad \textbf{12.105}$$

En la Fig. 12.20 se muestra el comportamiento de la presión normalizada (p/p^*) como función de la fracción molar para distintos valores del parámetro β.

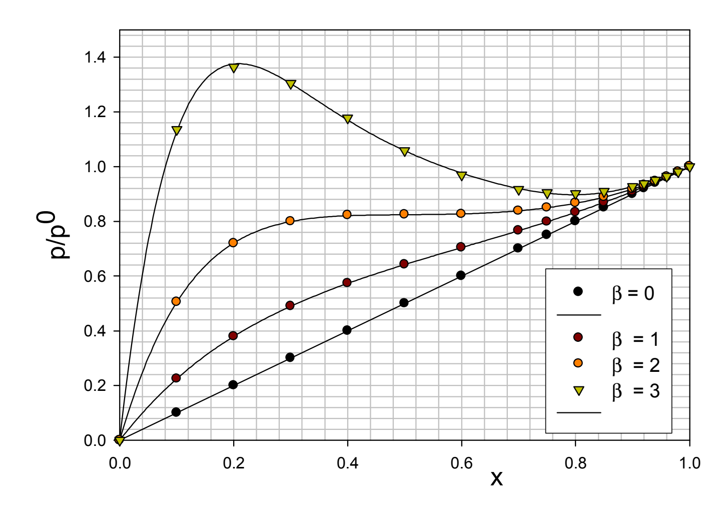


Fig. 12.20: Comportamiento de la presión de vapor del k-ésimo componente con la composición para 0<β<2 y para β >2.

Puede apreciarse que para valores de β superiores a 2, el comportamiento de la presión de vapor, o lo que es equivalente, del potencial químico no es consistente.

En efecto, debe observarse que a partir de una concentración dada (que depende del valor de β), el potencial químico disminuye (pues lo hace su presión de vapor), y a la vez la fracción molar aumenta.

Esto es inconsistente para un sistema en equilibrio (similar al observado en el modelo de Van der Waals)

En estos casos, en el sistema se forman dos fases líquidas parcialmente miscibles. Un ejemplo clásico es el correspondiente al sistema fenol-agua.

CAPÍTULO 13

EQUILIBRIO QUÍMICO

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



Reactor original de Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco (Karlsruher Institute for Technology, Alemania. Foto del autor)

Capítulo 13

Equilibrio químico y tercer principio de la termodinámica

En los capítulos previos se presentaron los aspectos termodinámicos básicos asociados con sistemas de un componente y de dos componentes sin plantear explícitamente la situación que involucre el equilibrio químico en sistemas homogéneos y heterogéneos.

Entre los objetivos trazados en el desarrollo de la termodinámica se plantearon dos grandes líneas: Uno de ellos fue analizar las condiciones en las cuales un determinado proceso puede ocurrir en forma espontáneo y que funciones de estado pueden emplearse con este fin. La otra línea tenía como objetivo emplear el mismo conjunto de herramientas termodinámicas para determinar la posición del equilibrio químico asociado a un proceso químico.

13.1 Equilibrio químico

Considere la reacción química general:

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$$

Esta reacción puede tener lugar (o no) cuando los reactivos se ponen en contacto directo. La reacción química, en caso de ocurrir, procederá hasta que se alcanza una condición en la que las concentraciones de todas las especies presentes en este sistema se vuelven constantes.

Hay dos maneras generales de estudiar estos procesos. Una de ellas consiste en analizar la evolución temporal del proceso; este tipo de estudio se encuadra en el capítulo de la cinética química. El otro tipo de análisis, que es el que nos interesa en este momento, comprende evaluar bajo qué condiciones este proceso puede ocurrir en forma espontánea al colocar los reactivos en contacto, cuál es la relación de las concentraciones entre los reactivos y productos cuando se alcanza el equilibrio y qué factores influyen sobre el mismo.

Un análisis termodinámico general puede realizarse considerando el proceso por mol de reacción a presión y temperatura constante, en el que desde un estado inicial definido, se estudian los cambios termodinámicos asociados con

la conversión estequiométrica de los reactivos en productos. De esta manera, si se definen las energías libres de los estados inicial G_i y final G_f se tendrá,

Estado inicial: α moles del reactivo A, μ_A

β moles del reactivo B, μ_B

T y p, $G_i = \alpha.\mu_A + \beta.\mu_A$

Estado final: γ moles del producto C, μ_C

δ moles del producto D, μ_D

T y p, $G_f = \gamma.\mu_C + \delta.\mu_D$

Los potenciales químicos pueden expresarse como $\mu = \mu^{\varnothing} + RT.\ln a_k$. Con $\mu^{\varnothing}$ se indica el potencial químico de la especie k-ésima en el estado estándar ($p^{\varnothing}$ unitaria a la temperatura de trabajo T o también $m^{\varnothing}$ cuando se trabaja con soluciones en fases condensadas). Las actividades de los reactivos y de los productos que se indican en estas relaciones las define el operador de acuerdo a su conveniencia.

El cambio neto para este proceso será

$$\Delta G = G_f - Gi = \gamma\left(\mu_C^{\Theta} + RT\ln a_C\right) + \delta\left(\mu_D^{\Theta} + RT\ln a_D\right) - \alpha\left(\mu_A^{\Theta} + RT\ln a_A\right) + \beta\left(\mu_B^{\Theta} + RT\ln a_B\right) \quad \textbf{13.1}$$

Reordenando, (y recordando que $a.\ln b = \ln b^a$), se obtiene

$$\Delta G = G_f - Gi = \left(\gamma\,\mu_C^{\Theta} + \delta\,\mu_D^{\Theta} - \alpha\,\mu_A^{\Theta} - \beta\,\mu_B^{\Theta}\right) + RT\ln a_C^{\gamma} a_D^{\delta} a_A^{-\alpha} a_B^{-\beta} \quad \textbf{13.2}$$

En esta última relación pueden observarse dos grandes grupos de términos:

$$\Delta G^{\Theta} = \gamma\mu_C^{\Theta} + \delta\,\mu_D^{\Theta} - \alpha\,\mu_A^{\Theta} - \beta\,\mu_B^{\Theta} \quad \textbf{13.3}$$

$\Delta G^{\varnothing}$ representa el cambio de energía libre en el estado estándar cuando los reactivos en esas condiciones se convierten estequiométricamente en los productos (siempre se analiza por mol de la reacción tal cual está escrita),

El otro término importante en la igualdad previa está contenido en el logaritmo. A este cociente de actividades se le identifica con el símbolo Q_a, a saber

$$Q_a = a_C^{\gamma} a_D^{\delta} a_A^{-\alpha} a_B^{-\beta} = \frac{a_C^{\gamma} a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}} \quad \textbf{13.4}$$

En consecuencia,

$$\Delta G = \Delta G^{\varnothing} + RT\ln Q_a \quad \textbf{13.5}$$

Para que el proceso ocurra en la dirección deseada (tal como la reacción fuera

escrita), debe prepararse el sistema de manera tal que ∆G < 0 a p y T constantes. La forma en que el experimentador controla la espontaneidad del proceso se lleva a cabo estableciendo el valor de Q_a a priori.

La reacción, en caso de ocurrir en la dirección deseada, se detiene cuando el sistema alcanza el equilibrio químico: En estas condiciones ∆G = 0 y la relación Q_a es el valor que toma el cociente de actividades pero en el equilibrio, esto es las actividades ahora son las del equilibrio químico. A esta relación en el equilibrio se le denomina la constante de equilibrio termodinámica K_a.

La posición del equilibrio queda condicionada por el valor de $\Delta G^{\varnothing}$, de manera que ahora

$$\Delta G = \Delta G^{\Theta} + RT\ln\frac{a_C^{\gamma}a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha}a_B^{\beta}} \quad \Rightarrow \Delta G^{\Theta} + RT\ln\frac{a_C^{\gamma}a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha}a_B^{\beta}} = 0 \Rightarrow \Delta G^{\Theta} = -RT\ln\left(\frac{a_C^{\gamma}a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha}a_B^{\beta}}\right)_{equilibrio} \qquad \textbf{13.6}$$

Se define como constante de equilibrio termodinámica a la relación

$$K_a = \frac{a_C^{\gamma}a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha}a_B^{\beta}} \qquad \textbf{13.7}$$

Observar que todas las constantes de equilibrio definidas son adimensionales. En la Ec. 13.7, las actividades son las correspondientes a la posición del equilibrio. Ahora, si se reemplaza el valor de $\Delta G^{\varnothing}$ en la ecuación previa

$$\Delta G = \Delta G^{\Theta} + RT\ln\frac{a_C^{\gamma}a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha}a_B^{\beta}} \quad \Rightarrow \Delta G = -RT\ln K_a + RT\ln Q_a \Rightarrow \Delta G = RT\ln\frac{Q_a}{K_a} \qquad \textbf{13.8}$$

Para que el proceso sea espontáneo en la dirección deseada, ∆G < 0 a p y T constantes, se debe cumplir

$$\frac{Q_a}{K_a} < 1 \qquad \textbf{13.9}$$

13.2 Factores que intervienen en la definición de la posición del equilibrio

El análisis previo no tiene en cuenta más que ***cambios netos asociados a 1 mol de reacción*** tal como fue escrita. No explica que factores intervienen en la posición del equilibrio.

De la relación $\Delta G^{\varnothing}$ = - RT ln K_a puede inferirse que existen tres situaciones bien definidas

<u>**Caso 1:**</u> que $\Delta G^{\varnothing} > 0$, en cuyo caso a p y T constantes, la reacción en cuestión

no podría tener lugar en forma espontánea en el estado estándar. La constante de equilibrio será ahora $K_a < 1$. Para que el proceso tenga lugar en la dirección deseada, deberá preparase el sistema de manera que $Q_a < K_a$ y haya un exceso en al menos uno de los reactivos.

Caso 2: que $\Delta G^{\varnothing} = 0$, en cuyo caso a p y T constantes, la reacción en cuestión está en equilibrio en el estado estándar. La constante de equilibrio en este caso $K_a = 1$ y para que el proceso tenga lugar en la dirección deseada, deberá preparase el sistema de manera que $Q_a < K_a$.

Caso 3: que $\Delta G^{\varnothing} < 0$, en cuyo caso a p y T constantes, la reacción en cuestión puede tener lugar en forma espontánea en el estado estándar. La constante de equilibrio en este caso $K_a > 1$.

Sin embargo, el experimentador nunca prepara los sistemas en el estado estándar (que son hipotéticos). En cualquier experimento, se parte de cantidades de moles diferentes de todas las especies.

Consideremos la reacción indicada al comienzo, y que se parte de n_A^0, n_B^0, n_C^0 y n_D^0 moles de reactivos y productos. Cada vez que A y B reaccionan, desaparecen cantidades estequiométricamente definidas de reactivos y se forman cantidades estequiométricamente definidas de productos.

Definamos un parámetro ξ que exprese el número de moles de reacción y denominémoslo "***grado de avance***" de la reacción. Cada vez que ξ moles de reacción tienen lugar, desparecen $\alpha.\xi$ y $\beta.\xi$ de reactivos A y B y se forman $\gamma.\xi$ y $\delta.\xi$ moles de productos C y D. Por lo tanto, los cambios en las cantidades de moles de todas las especies son:

Para A : $n_A = n_A^0 - \alpha.\xi$

Para B : $n_B = n_B^0 - \beta.\xi$

Para C : $n_C = n_C^0 + \gamma.\xi$

Para D : $n_D = n_D^0 + \delta.\xi$

Ahora, los cambios de energía libre y de composición pueden expresarse en términos del grado de avance de la reacción.

En general, para una especie cualquiera, si n_k^0 es el número de moles y su coeficiente estequiométrico en la reacción química es ν_k, entonces

$$n_k = n_k^0 + \nu_k.\xi \qquad \textbf{13.10}$$

donde el coeficiente estequiométrico será positivo si la especie k-ésima es un producto (en nuestro caso, $\nu_C = +\gamma$ y $\nu_D = +\delta$) o negativo, si esta especie es un reactivo (en nuestro caso, $\nu_A = -\alpha$ y $\nu_B = -\beta$)

Cualquier variación en los moles de estas especies puede expresarse como

$$dn_k = \nu_k.d\xi \qquad \textbf{13.11}$$

Estas variaciones en la cantidad de moles deben traducirse en un cambio en la energía libre dG a p y T constantes durante la reacción. En consecuencia

$$dG = \Sigma\mu_k \, dn_k \qquad \textbf{13.12}$$

La suma se extiende sobre todas las especies presentes. Esta ecuación puede escribirse en términos del grado de avance reemplazando dn_k por la ecuación previa. Luego

$$dG = \Sigma\mu_k \, \nu_k.d\xi \; = \Delta_r G_m.d\xi \qquad \textbf{13.13}$$

La Ec. 13.12 indica que la variación de energía libre puede expresarse en términos del grado de avance. Si G(ξ), expresa la energía libre cuando el grado de avance es ξ, entonces,

$$dG(\xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} d\xi = \left(\sum \mu_k \nu_k\right) d\xi \qquad \textbf{13.14}$$

La magnitud $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ expresará el aumento de energía libre de reacción por mol de reacción, $\Delta_r G_m$. Luego,

$$\Delta_r G_m = \Sigma\mu_k \, \nu_k \qquad \textbf{13.15}$$

Reemplazando los potenciales químicos en términos de las actividades se obtiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\Theta} + RT \ln Q_a \qquad \textbf{13.16}$$

Esta notación permite expresar y representar la energía libre **G(ξ)** en término del grado de avance **ξ.** Si $(\partial G/\partial \xi)_{p,T} < 0$, la reacción ocurrirá en la dirección en

la que fue escrita, y en sentido inverso si esta magnitud es positiva. Existe un valor del grado de avance para el cual $(\partial G/\partial \xi)_{p,T} = 0$, y este valor corresponde a la posición que alcanza el sistema en el equilibrio. ***En estas condiciones G(ξ) presenta un mínimo***.

¿Entonces, qué determina la aparición del mínimo en G(ξ)?

A medida que los reactivos se convierten en productos se produce un proceso de mezcla. Esta mezcla genera un cambio de energía libre ΔG_{mezcla} que se debe considerar al analizar el cambio de la energía libre $\Delta_r G_m$. Este cambio de energía libre es negativo y para la formación de una mezcla ideal está dado por la ecuación

$$\Delta G_{mezcla} = RT \sum_k n_k \ln x_k < 0 \qquad \textbf{13.17}$$

Expresando la Ec. 13.17 en términos del número total de moles ($n = \Sigma n_k$) e introduciendo la fracción molar $x_k = n_k/n$, se obtiene

$$\Delta G_{mezcla} = n\,RT \sum_k x_k \ln x_k < 0 \qquad \textbf{13.18}$$

Así, el cambio de energía libre por mol de mezcla será $\dfrac{\Delta G_{mezcla}}{n} = RT \sum_k x_k \ln x_k < 0$.

$\Delta_r G_m^{\varnothing}$ indica sólo la diferencia de energía libre por mol de grado de avance y a este valor debe sumársele $RT \sum_k x_k \ln x_k$.

En sistemas reales habrá que introducir la actividad en lugar de la fracción molar. Así, $\Delta G_{mezcla} = nRT \sum_k x_k \ln a_k$. Los cambios que deben observarse dependen de si $\Delta_r G_m^{\varnothing}$ es positivo, negativo o nulo. Estas situaciones se esquematizan en las Fig. 13.1 a Fig. 13.3,

Caso a: $\Delta_r G_m^{\varnothing}$ positivo. *La reacción se dice endoergónica*.

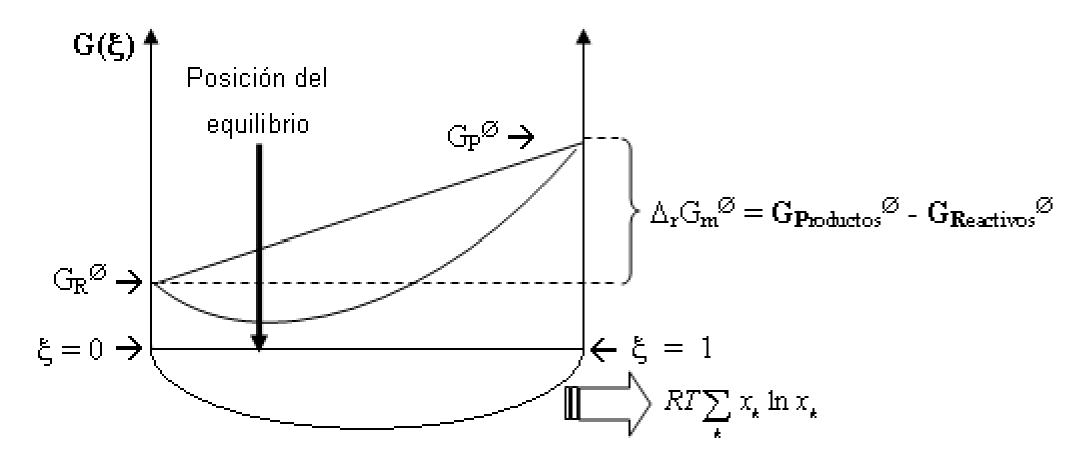


Fig. 13.1: *Perfil del cambio de G(ξ) vs ξ para un proceso endoergónico.*

En este caso, la posición del equilibrio corresponde a un grado de avance pequeño, y se dice que esta posición está próxima a los reactivos. La constante de equilibrio $K_a < 1$.

<u>Caso b</u>: $\Delta_r G_m^{\varnothing}$ es negativo. *La reacción se dice exergónica*.

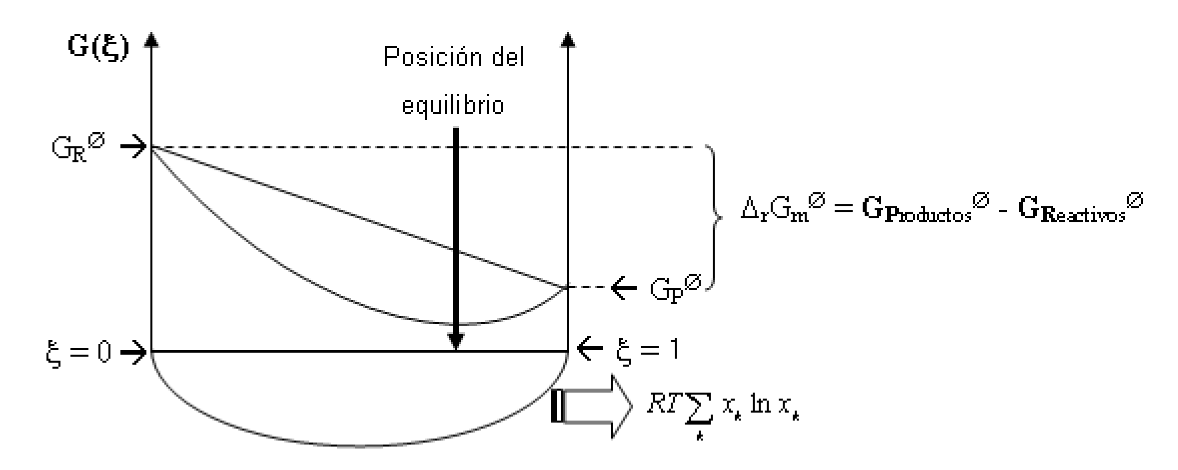


Fig. 13.2: *Perfil del cambio de G(ξ) vs ξ para un proceso exoergónico.*

En este caso, la posición del equilibrio corresponde a un grado de avance significativo, la Ka > 1. Se dice que la posición del equilibrio está próxima a los productos.

<u>Caso c</u>: $\Delta_r G_m^{\varnothing}$ es nulo. El siguiente diagrama describe los cambios que deben observarse sobre la coordenada que describe el grado de avance. Luego, K_a=1

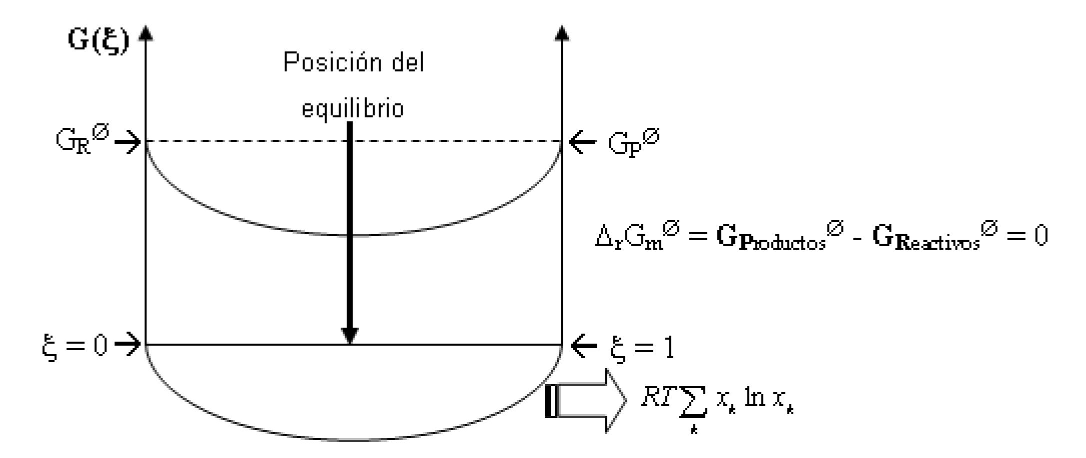


Fig. 13.3: *Perfil del cambio de G(ξ) vs ξ para un proceso isoergónico.*

Como veremos más adelante, en una misma reacción química pueden presentarse las tres situaciones dependiendo de la temperatura de trabajo.

Los equilibrios químicos pueden estudiarse en sistemas **homogéneos** (fase gaseosa o fase líquida) y en sistemas **heterogéneos**.
Comenzaremos con los equilibrios en ***sistemas homogéneos*** y en particular en fase gaseosa.

13.3 Equilibrios homogéneos en fase gaseosa.

Si la reacción considerada tiene lugar en fase gaseosa, entonces la constante de equilibrio mantiene la definición introducida previamente, pero las actividades se calculan en términos de las fugacidades. En efecto

$$K_a = \frac{a_C^{\gamma} a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}} = \prod a_k^{\nu_k} \qquad \textbf{13.19}$$

Donde el símbolo $\prod$ **representa la multiplicatoria, que desarrollada conduce al término a la izquierda de esta igualdad**. Esta expresión es general.

13.3.1 Gases Reales

En gases reales,

$$a_k = \frac{f_k}{p^{\Theta}} \,. \qquad \textbf{13.20}$$

Luego, la constante de equilibrio adopta la forma

$$K_a = \prod_k \left(\frac{f_k}{p^\Theta} \right)^{\nu_k} = \frac{f_C^\gamma f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \cdot \left(\frac{1}{p^\Theta} \right)^{\gamma+\delta-\alpha-\beta} = \frac{f_C^\gamma f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \cdot \left(\frac{1}{p^\Theta} \right)^{\sum \nu_k} \qquad \mathbf{13.21}$$

Donde, $\gamma+\delta-\alpha-\beta = \Sigma\nu_k$

A esta constante en término de las fugacidades se la indica como K_f.

Un problema muy importante, es que el cálculo de esta constante de equilibrio requiere del conocimiento de las fugacidades en las mezclas de los reactivos y productos en la posición del equilibrio. Este es un problema en sí mismo y no existe una única forma de calcular estos parámetros. Sin embargo, como ya se comentara, Lewis y Randall elaboraron una regla adecuada para estimarlas, de manera que la fugacidad f_k de un k-ésimo constituyente a una temperatura dada en una mezcla en equilibrio a la presión total P, puede calcularse en términos de la fracción molar x_k en esa mezcla (x_k puede medirse experimentalmente mediante técnicas analíticas convencionales) y de la fugacidad del componente puro a la presión total de la mezcla $f^*_k(P)$. Entonces

$$f_k = x_k f_k^*(P)$$

Luego,

$$K_a = \prod_k \left(\frac{f_k}{p^\Theta} \right)^{\nu_k} = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} \frac{f_C^{*\gamma} f_D^{*\delta}}{f_A^{*\alpha} f_B^{*\beta}} \cdot \left(\frac{1}{p^\Theta} \right)^{\sum \nu_k} \qquad \mathbf{13.22}$$

La constante de equilibrio en términos de las fracciones molares $K_x = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta}$ deben ser evaluadas a partir de medidas experimentales (recordar que en una mezcla real no se cumple la ley de Dalton).

13.1.2 Gases ideales.

El tratamiento del equilibrio químico con gases ideales es una simplificación muy conveniente cuando no se desea cálculos exactos y si un análisis general de los comportamientos que deberían observarse en gases en presiones bajas o moderadas.

La constante de equilibrio K_a en términos de las presiones parciales se la indica como K_p, y al igual que las otras es también una magnitud adimensional. Así:

$$K_a = K_p = \prod_k \left(\frac{p_k}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_k} = \frac{p_C^{\gamma} p_D^{\delta}}{p_A^{\alpha} p_B^{\beta}} \cdot \left(\frac{1}{p^{\Theta}}\right)^{\sum \nu_k} \qquad \textbf{13.23}$$

La ventaja de este cálculo radica en que las presiones parciales p_k pueden calcularse en término de la ley de Dalton. Luego, si P es la presión de la mezcla y x_k es la fracción molar de la k-ésima especie en equilibrio, entonces, $p_k = x_k.P$. Reemplazando esta expresión en la de K_p, se obtiene

$$K_p = \prod_k \left(\frac{p_k}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_k} = \frac{x_C^{\gamma} x_D^{\delta}}{x_A^{\alpha} x_B^{\beta}} \left(\frac{P}{p^{\Theta}}\right)^{\sum \nu_k} = K_x \left(\frac{P}{p^{\Theta}}\right)^{\sum \nu_k} \qquad \textbf{13.24a}$$

También puede expresarse la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de los gases ideales y en términos de los moles presentes en equilibrio.

Para hallar la expresión en términos de las concentraciones en el equilibrio, conviene recordar que para la especie k-ésima, $p_k.V = n_k.RT$, y llamando a su concentración $c_k = n_k/V$ (donde V es el volumen total de la mezcla, P.V = nRT, con n el número de moles totales y P la presión total de la mezcla), se tiene que $p_k = c_k.RT$

$$K_p = \prod_k \left(\frac{p_k}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_k} = \frac{c_C^{\gamma} c_D^{\delta}}{c_A^{\alpha} c_B^{\beta}} \left(\frac{RT}{p^{\Theta}}\right)^{\sum \nu_k} = K_c \left(\frac{RT}{p^{\Theta}}\right)^{\sum \nu_k} \qquad \textbf{13.24b}$$

El término $\frac{RT}{p^{\Theta}}$ expresa la concentración en el estado estándar $c^{\varnothing}$, de esta manera, $K_c = \prod \left(\frac{c_k}{c^{\Theta}}\right)^{\nu_k}$. Finalmente, en términos del número de moles,

$$K_p = \prod_k \left(\frac{p_k}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_k} = \frac{n_C^{\gamma} n_D^{\delta}}{n_A^{\alpha} n_B^{\beta}} \left(\frac{P/n}{p^{\Theta}}\right)^{\sum \nu_k} = K_n \left(\frac{P/n}{p^{\Theta}}\right)^{\sum \nu_k} \qquad \textbf{13.25}$$

Donde se identifica como $K_n = \frac{n_C^{\gamma} n_D^{\delta}}{n_A^{\alpha} n_B^{\beta}}$ a la constante en términos del número de moles.

13.2 Efecto de la presión en equilibrios homogéneos en fase gaseosa

La constante de equilibrio en términos de las actividades se conoce como

constante de equilibrio termodinámica. Tal como se indicara anteriormente, es una magnitud adimensional.

En gases, el valor de esta constante de equilibrio depende del valor del cambio de energía libre en el estado estándar ($\Delta_r G_m^{\varnothing}$). Este valor queda definido a una única presión, la presión del estado estándar ($p^{\varnothing}$). En consecuencia, el valor de $\Delta_r G_m^{\varnothing}$ para la reacción estudiada queda unívocamente determinado a cada temperatura.

Luego

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^{\Theta}}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad \textbf{13.26}$$

La consecuencia de esta condición se traduce en la independencia de las constantes de equilibrio termodinámicas K_a (general para gases reales o ideales), K_f (gases reales) o K_p (gases ideales) con la presión.

La constante de equilibrio de reacciones que involucran gases reales debe evaluarse en términos de las actividades. Es posible evaluar la constante termodinámica empleando los mismos criterios aplicados para obtener valores de propiedades de gases en el límite de bajas presiones.

En la Tabla 13.1 se presentan resultados obtenidos para la reacción N_2 (g) + H_2(g) → NH_3(g) en la que se indican valores de K_f calculados según la regla de Lewis-Randall y de K_p (admitiendo comportamiento ideal).

Tabla 13.1: *Valores de constantes de equilibrio evaluadas K_p y K_f*

p/atm	10	30	50	100	300	600	1000
$10^3 K_p$	6,6	6,76	6,90	7,25	8,84	12,94	23,28
$10^3 K_f$	6,56	6,55	6,57	6,56	6,63	7,42	10,32

La regla de Lewis y Randall es una buena aproximación hasta presiones del orden de las 400 atm. Puede observarse que dentro del intervalo de presiones donde puede aplicarse la regla de Lewis-Randall, K_f se mantiene relativamente constante, pero no así K_p. El valor de K_p se calculó forzando la validez de la ley de Dalton a un sistema que evidentemente no la cumple. Experimentalmente, la fracción molar puede medirse a cada una de las presiones p de trabajo, pero

lo que no es válido es suponer que $x_k.p$ sea la presión parcial p_k de ese componente.

En la Fig. 13.4 se representa el comportamiento de las constantes cuyos valores se encuentran en la Tabla 13.1. El valor extrapolado para el límite de bajas presiones, ambas constantes deben converger a la constante de equilibrio termodinámica, de manera que

$$K_a = \frac{lím}{p \to 0} K_f = \frac{lím}{p \to 0} K_p \qquad \textbf{13.27}$$

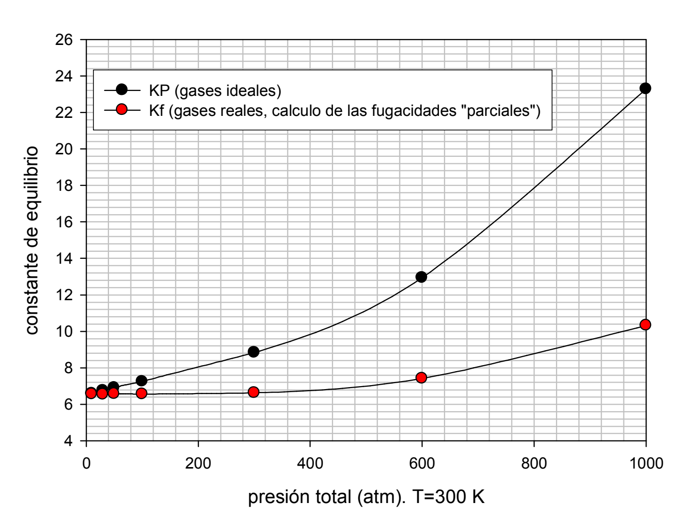


Fig. 13.4: *Dependencia de las constantes K_p y K_f calculadas a partir de K_x y la regla de Lewis-Randall para la reacción de formación de NH_3. La constante termodinámica K_a se obtiene extrapolando a $p \to 0$.*

La constante K_x por su parte responde, en general, a los cambios de presión. Analizaremos el problema para el caso de gases ideales, donde vimos que $K_p = K_x \left(\frac{P}{p^{\Theta}} \right)^{\sum \nu_k}$. El logaritmo de esta ecuación toma la forma: $\ln K_p = \ln K_x + \sum \nu_k . \ln \left(\frac{P}{p^{\Theta}} \right)$.

Derivando respecto de p, se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T + \frac{\sum \nu_k}{P/p^{\Theta}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\sum \nu_k}{P/p^{\Theta}} \qquad \textbf{13.28}$$

El efecto de la presión depende del signo de la suma de los coeficientes estequiométricos ($\Sigma\nu_k$), que puede ser positiva, negativa o nula. Trabajando sobre la reacción general, ($\Sigma\nu_k$) = $\gamma+\delta-\alpha-\beta$

Hay tres situaciones que deben considerarse a partir de la Ec. 13.28:

Caso a: ($\Sigma\nu_k$) = $\gamma+\delta-\alpha-\beta > 0$. En este caso, el aumento de presión va acompañado de una disminución de la constante K_x. Luego, frente a este aumento en P, el sistema reacciona evolucionando en la dirección que favorezca la disminución del volumen y este proceso se ve favorecido disminuyendo la cantidad de productos que se forman, en otras palabras, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos.

Caso b: ($\Sigma\nu_k$) = $\gamma+\delta-\alpha-\beta < 0$. En este caso, el aumento de presión va acompañado de un aumento en el valor de la constante K_x. Luego, frente a un aumento en P, el sistema reacciona evolucionando en la dirección que favorezca la disminución del volumen y este proceso se ve favorecido disminuyendo la cantidad de reactivos que se forman, en otras palabras, el equilibrio se desplaza hacia los productos.

Caso c: ($\Sigma\nu_k$) = $\gamma+\delta-\alpha-\beta = 0$. En este caso, el sistema es indiferente al aumento de la presión. K_x tiene el comportamiento esperable para K_p frente a la presión.

13.3 Efecto de la temperatura. Ecuación de van't Hoff

Hemos visto en general que $\left(\dfrac{\partial\left(\dfrac{\Delta_r G_m^\Theta}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\dfrac{\Delta_r H_m^\Theta}{T^2}$. Reemplazando en esta ecuación la relación $\Delta G^\varnothing$ = - RT.ln K_a, se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\Theta}{RT^2} \qquad \textbf{13.29}$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Van’t Hoff.

El comportamiento de la constante de equilibrio con la temperatura dependerá de la entalpía de reacción. Si la reacción es exotérmica,

$$\Delta_r H_m^{\Theta} < 0, \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p < 0 .$$

En este caso, un aumento de la temperatura traerá aparejado que el sistema evolucione en la dirección que se favorezca a la absorción de energía bajo la forma de calor. El proceso va asociado con la conversión de productos en reactivos frente al incremento de la temperatura. La reacción ocurre con mayor facilidad de derecha a izquierda.

Si por el contrario, la reacción es endotérmica, $\Delta_r H^{\varnothing} > 0$ entonces $\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p > 0$. Por lo tanto, un aumento de la temperatura traerá aparejado que el sistema evolucione en la dirección que se favorezca a la absorción de energía bajo la forma de calor. En este caso, este proceso corresponde a la conversión de reactivos en productos.

Una expresión similar pero en términos de las concentraciones puede obtenerse, donde la variable termodinámica que regula la evolución del proceso es el aumento de energía interna $\Delta_r U^{\varnothing}$ en el estado estándar. La Ec. 13.24 muestra que $K_p = K_c \left(\frac{RT}{p^{\Theta}} \right)^{\Sigma \nu_k}$. Si se toma el logaritmo de esta expresión y se deriva respecto de T,

$$\ln K_p = \ln K_c + \Sigma \nu_k \ln \left(\frac{RT}{p^{\Theta}} \right) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right) + \frac{\Sigma \nu_k}{RT} \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) - \frac{\Sigma \nu_k}{RT}$$

Introduciendo la ecuación de Van't Hoff, y recordando que $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + (\Sigma \nu_k) RT$,

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U_m^{\Theta}}{RT^2} \qquad \textbf{13.30}$$

13.4 Integración de la ecuación de Van't Hoff

La Ec. 13.29 puede integrarse para evaluar las constantes y/o parámetros fisicoquímicos asociados con la reacción química estudiada.

Para proceder con la integración es necesario conocer cómo depende la entalpía de reacción $\Delta_r H^{\varnothing}$ con la temperatura. Como sabemos, a presión constante, la dependencia buscada depende del $\Delta_r C_p^{\varnothing}$ de esta reacción, tal como lo expresa la ecuación de Kirchhoff, $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^{\Theta}}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_{p,m}^{\Theta}$.

Hay tres situaciones que se pueden presentar:

Caso a: admitir que en el intervalo de temperatura donde se ha medido las constantes de equilibrio, la entalpía de reacción no depende en forma evidente de la temperatura. Esto es equivalente a suponer que el $\Delta_r C_p^{\varnothing}$ es nulo o su peso en la forma integrada de la ecuación de Kirchhoff es despreciable frente a la magnitud de la entalpía de reacción.

Bajo esta consideración, la forma integrada de la ecuación adopta la forma sencilla

$$\ln K_a = C - \frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{RT} \qquad \textbf{13.31}$$

De valer esta consideración, entonces debe esperarse una dependencia lineal del ln K_a contra la inversa de la temperatura. En la Fig. 13.5 se muestra los comportamientos posibles para el caso de reacciones endotérmica y exotérmica.

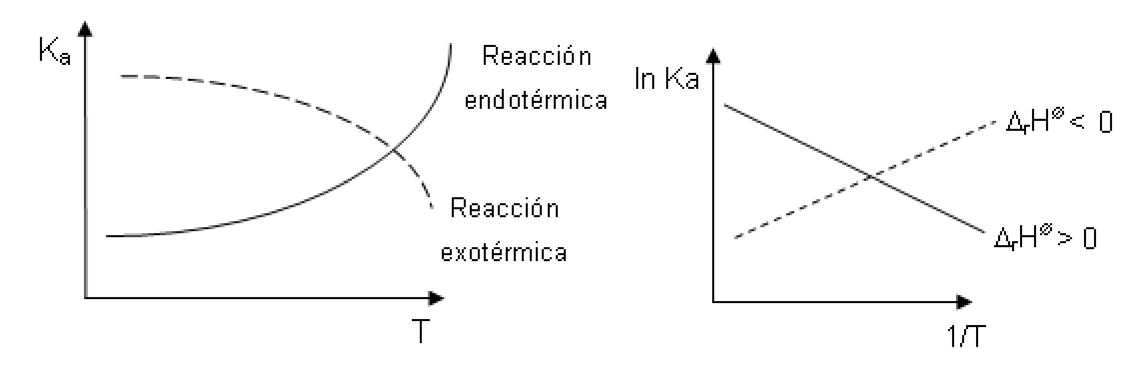


Fig. 13.5: *Posibles respuestas de K_a frente al cambio de T.*

La evaluación de las constantes de integración de la ecuación de Van't Hoff, a saber C y $\Delta_r H_m^{\varnothing}$, requiere que se realicen medidas experimentales de al menos dos constantes de equilibrio a dos temperaturas diferentes. De contar con

varias medidas de Ka a distintas temperaturas permitirá verificar si la hipótesis considerada sobre la entalpía es válida o no, y esta situación requiere que se realicen 3 medidas para evaluar las constantes con sus errores experimentales.

¿Qué información de interés contiene la constante de integración C en este nivel de aproximación?

Sabemos que $\Delta G^{\varnothing}$ = - RT ln K_a = $\Delta H^{\varnothing}$ - T.$\Delta S^{\varnothing}$. Reemplazando por la ecuación integrada de Van't Hoff, $RT\ln K_a = RTC - \Delta_r H_m^{\Theta} = -\Delta_r G_m^{\Theta}$ .Por comparación,

$$\Delta S^{\varnothing} = R.C$$

Caso b: En este caso, se requiere admitir que en el intervalo de temperatura donde se ha medido las constantes de equilibrio, el $\Delta_r C_p^{\varnothing}$ es constante.

Bajo esta hipótesis, la integración de la ecuación de Kirchhoff conduce a la siguiente dependencia de la entalpía de reacción con la temperatura:

$$\Delta_r H^{\varnothing}(T) = C_1 + \Delta C_p^{\varnothing}.\ T$$

En esta ecuación, C_1 representaría la entalpía de reacción en el 0 K supuesto que la reacción ocurre en la(s) misma(s) fase(s) en la que se estudia el sistema a la temperatura T. Es una constante de integración que carece de significado físico.

Reemplazando en la ecuación de Van't Hoff

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{RT^2} = \frac{C_1 + \Delta C_p\, T}{RT^2} = \frac{C_1}{RT^2} + \frac{\Delta C_p}{RT} \quad \Rightarrow \quad \ln K_a = C - \frac{C_1}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R}\ln T \qquad \textbf{13.32}$$

En este caso, es posible evaluar las constantes C y C_1 realizando al menos dos grupos de mediciones de constantes de equilibrio a dos temperaturas diferentes. El valor de $\Delta C_p^{\varnothing}$ se conoce en principio a partir de los valores de las capacidades caloríficas de reactivos y productos. Si este es el caso, entonces para la reacción $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$, la expresión $\Delta C_p^{\varnothing} = \Sigma \nu_k C_{pk}^{\varnothing}$ toma la forma indicada en la Ec. 13.33,

$$\Delta C_p^{\varnothing} = \gamma C_{p,mC}^{\varnothing} + \delta C_{p,mD}^{\varnothing} - \alpha C_{p,mA}^{\varnothing} + \beta C_{p,mB}^{\varnothing} \qquad \textbf{13.33}$$

De no contarse con esta información puede realizarse una regresión no lineal sobre la ecuación.

También pueden medirse tres constantes de equilibrio a tres temperaturas

diferentes y resolver un sistema de ecuaciones con tres incógnitas o aplicar los criterios de la regresión no lineal.

Si se conoce $\Delta C_p^{\varnothing}$, la Ec. 13.32 podrá reordenarse agrupando toda la información experimental de un lado de la igualdad dejando las incógnitas del otro lado de la ecuación. La expresión en cuestión es la que se indica en la Ec. 13.34

$$\ln K_a - \frac{\Delta_r C_p^{\Theta}}{R} \ln T = F(T) = C - \frac{C_1}{RT} \qquad \textbf{13.34}$$

Representando F(T) versus 1/T pueden obtenerse las incógnitas de la Ec. 13.32.

Caso c: Admitir que en el intervalo de temperatura donde se ha medido las constantes de equilibrio, el $\Delta_r C_p^{\varnothing}$ es función de la temperatura. Para ello, cada $C_p^{\varnothing}$ puede expresarse como una serie de potencias en la temperatura. Esta serie es empírica y se debe construir para cada sustancia. Para una misma sustancia, dependiendo de la fuente bibliográfica, pueden hallarse desarrollos diferentes. En general, estos desarrollos pueden ser de los siguientes tipos

$C_p^{\varnothing} = a + b.T + c.T^2 + ..$ o también $C_p^{\varnothing} = a + b.T + c/T^2 + ..$

Consideremos por simplicidad el primer caso. Así la ecuación de Kirchhoff queda expresada como

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^{\Theta}}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_{p,m}^{\Theta} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + ...$$

Con $\Delta a = \Sigma \nu_k a_k$, $\Delta b = \Sigma \nu_k b_k$, $\Delta c = \Sigma \nu_k c_k$, etc.

La ecuación de Kirchhoff integrada toma la forma

$$\Delta_r H_m^{\Theta} = C_1 + \Delta a\, T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 + ... \qquad \textbf{13.34 a}$$

Donde C_1 es una constante de integración cuyo significado es similar al discutido en los casos previos. Luego, reemplazando en la ecuación de Van't Hoff e integrando

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{RT^2} = \frac{C_1 + \Delta a\, T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta b T^3 + ..}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \ln K_a = C - \frac{C_1}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + ..$$

Tanto en los dos casos (b y c), se tiene una dependencia no lineal del $\ln K_a$ en

función de la temperatura. Sin embargo, a excepción de C y C_1, es posible que los términos que aparecen en esta relación sean conocidos. De manera similar a lo planteado en el caso b, las expresiones no lineales se pueden reordenar agrupando los términos conocidos en uno de los miembros de la igualdad y dejando los desconocidos del otro. En el caso analizado previamente, se puede reordenar la expresión de la siguiente forma:

$$F(T) = \ln K_a - \frac{\Delta a}{R}\ln T - \frac{\Delta b}{2R}T - \frac{\Delta c}{6R}T^2 + .. = C - \frac{C_1}{RT} \qquad \textbf{13.34 b}$$

Donde la función F(T) contiene toda la información experimental. Ahora representando F(T) vs 1/T debería observarse una dependencia lineal de la cual se obtienen los parámetros C y C_1. ***Este es un método práctico para transformar una relación no lineal en otra que puede tratarse con una regresión lineal***.

13.5 Ejemplos de aplicación

Ejercicio 1:

Una mezcla constituida inicialmente por 3 partes de H_2 y 1 de N_2 se deja reaccionar a 200°C y 1 atm. En esta condición se determinó la formación de 15.3% en volumen de NH_3. Calcular K_p, K_x y $\Delta G°$. Si a esta mezcla se le introduce He hasta que la presión se eleva a 2 atm, calcular K_X.

Esta reacción es la que expresa la formación de amoníaco a partir de sus elementos

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftarrows 2\,NH_3\,(g)$$

	N_2	H_2	NH_3
Estado inicial	n_0	$3n_0$	---
Estado de equilibrio	$n_0 - n$	$3n_0$-$3n$	2n

El número de moles totales en el equilibrio es: $n_T = 4n_0 - 2n$. Luego la fracción molar de cada especie

$$x_{N_2} = \frac{n_0 - n}{4n_0 - 2n} \qquad x_{H_2} = \frac{3n_0 - 3n}{4n_0 - 2n} \qquad x_{NH_3} = \frac{2n}{4n_0 - 2n} = \frac{n}{2n_0 - n} = 0{,}153\ (dato)$$

Introduciendo el grado de disociación $\alpha = \frac{n}{n_0}$, resulta

$$x_{N_2} = \frac{1-\alpha}{4-2\alpha} \qquad x_{H_2} = \frac{3-3\alpha}{4-2\alpha} \qquad x_{NH_3} = \frac{2\alpha}{4-2\alpha} = \frac{\alpha}{2-\alpha} = 0{,}153\,(dato)$$

De esta última relación: α = 0,2654. Reemplazando en las expresiones para las fracciones molares restantes: x_{N2} = 0,2117 y x_{H2} = 0,6352.

Las presiones parciales, suponiendo comportamiento ideal de los gases, permite escribir

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}.\left(p^{\Theta}\right)^2 = K_x\left(\frac{p^{\Theta}}{P}\right)^2 \quad \Rightarrow K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{4-2\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{4-2\alpha}\right)\left(\frac{3-3\alpha}{4-2\alpha}\right)^3} = \frac{(0{,}2654)^2}{(0{,}2117)(0{,}6352)^3} = 0{,}431$$

Luego, $\Delta_r G^{\varnothing}$ = - RT ln K_p = $3{,}31\times10^3$ J/mol

Ejercicio 2:

Se han medido los volúmenes ocupados por N_2O_4 en equilibrio con NO_2 a 27°C y 111°C a $p^{\varnothing}$ = 1 atm, siendo estos valores de 2,95 L y 6,07 L respectivamente. El sistema se ha preparado agregando 9.2 g de N_2O_4. Sobre esta información calcular (a) el grado de disociación α, la entalpía de reacción, $\Delta_r H^{\varnothing}$ y la energía libre de reacción $\Delta_r G^{\varnothing}$ a ambas temperaturas (b) temperatura a la cual se igualan a la unidad las presiones de dióxido y tetróxido de nitrógeno, (c) la presión a la cual α = 0,5 a 111°C.

Para este sistema

	$N_2O_4 \rightleftarrows$	NO_2
Inicialmente	n_0	--
En el equilibrio	n_0- n	n
	$n_0.(1-\alpha)$	$2.n_0.\alpha$

Como en el ejemplo previo, $\alpha = \frac{n}{n_0}$ es el grado de disociación del tetróxido de nitrógeno. El número total de moles en el equilibrio está dada por $n_T = n_0(1+\alpha)$ y las fracciones molares correspondientes son: $x_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ y $x_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$.

Luego la constante de equilibrio

$$K_p = K_x\left(\frac{P}{p^{\Theta}}\right) \quad \Rightarrow K_x = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Como se ha supuesto que la mezcla es ideal, entonces, $n_T = n_0.(1+\alpha) = PV/RT$

(a) Con la información del enunciado tendremos los siguientes resultados generales

t/℃	α	Kp	$\Delta_r G^{\varnothing}$ /kJ.mol^{-1}
27	0,20	0,166	4,52
111	0,93	25,6	-11,21

Aplicando la ecuación de Van't Hoff, bajo la hipótesis que la entalpía de reacción es constante en este intervalo de temperatura

$$\ln\frac{K_p(384{,}15)}{K_p(300{,}15)} = -\frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{R}\left(\frac{1}{384{,}15}-\frac{1}{300{,}15}\right) \quad\Rightarrow\quad \Delta_r H_m^{\Theta} = 57{,}3\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(b) La temperatura T a la cual $p_{N2O4} = p_{NO2} = 1$ atm es aquella donde $K_p = 1$.

De la ecuación de Van't Hoff,

$$\ln\frac{1}{0{,}166} = -\frac{57{,}3}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{300{,}16}\right) \quad\Rightarrow T = 325{,}16\ K$$

(c) La presión a 111℃ para la cual α = 0,5 se obtiene a partir de la siguiente ecuación

$$K_p = \frac{4\times\alpha^2}{1-\alpha^2}\left(\frac{p}{p^{\Theta}}\right) \quad\Rightarrow\quad \left(\frac{p}{p^{\Theta}}\right) = \frac{K_p}{4}\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = \frac{25{,}6}{4}\frac{1-0{,}25}{0.25} = 19{,}2$$

Debe observarse que a las temperaturas de 27°, 52° y 111℃, la representación de G(ξ) en función de ξ muestra los perfiles esquematizados en las Fig. 13.2 a 13.4.

Ejercicio 3:

Para la reacción de formación de H_2O(g) se ha estudiado la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura. Los resultados obtenidos son:

T/K	1000	1200	1400	1500	1750	2000
log K_p	10,059	7,893	6,34	5,716	4,365	3,528

Además se dispone de la siguiente información sobre las capacidades caloríficas

O_2(g) C_p/cal K^{-1}mol^{-1}= 8.27 + 2.58 10^{-4} T - 1.877 10^{5} T^{-2}

H_2(g) C_p/cal K^{-1}mol^{-1}= 6.65 + 6.9 10^{-4} T

$H_2O(g)$ C_p/cal $K^{-1}mol^{-1}$= 7.2 + 2.7 10^{-3} T

(a) hallar una expresión para K_p con T suponiendo comportamiento ideal de los gases:

La reacción de formación de H_2O gaseosa está descrita por la siguiente ecuación

$$H_2(g) + ½\, O_2(g) \rightleftarrows H_2O(g)$$

Luego, K_p está dada por

$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}(p_{O_2})^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{1}{p^\Theta}\right)^{-\frac{1}{2}} = K_x\left(\frac{P}{p^\Theta}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura debe cumplir con la ecuación de Van't Hoff, $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\Theta}{RT^2}$

Vista la información sobre las capacidades caloríficas con la temperatura, es conveniente escribir: $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^\Theta}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_{p,m}^\Theta = \Delta a + \Delta b\, T + \frac{\Delta c}{T^2} + ...$

$$\Delta_r H_m^\Theta = C_1 + \Delta a\, T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \Delta c\frac{1}{T} + ... \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\Theta}{RT^2} = \frac{C_1 + \Delta a\, T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \Delta c\frac{1}{T} + ..}{RT^2}$$

$$\ln K_p = C - \frac{C_1}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{2R}\frac{1}{T^2} + ..$$

con

Δa = 7,2 –6,65 – ½ .8,27 = -3,585 cal.K^{-1}.mol^{-1}

Δb = 2,7.10^{-3} –6,9.10^{-4} – ½ 2,58.10^{-4} = 1,881x10^{-3} cal.K^{-2}.mol^{-1}

Δc = -1,875x10^{5} cal.K.mol^{-1}

Ateniéndonos al caso c para la integración de la ecuación de van't Hoff, se obtiene la Ec. 13.34 c.

$$F(T) = \ln K_p - \frac{\Delta a}{R}\ln T - \frac{\Delta b}{2R}T - \frac{\Delta c}{2R}\frac{1}{T^2} + .. = C - \frac{C_1}{RT}, \qquad \mathbf{13.34\ c}$$

Esta función se puede representar versus 1/T para calcular C y C_1. La dependencia experimental de F(T) se muestra en la Fig. 13.6. De ella se obtienen C = 6,477 y C_1= 56,9 kcal/mol

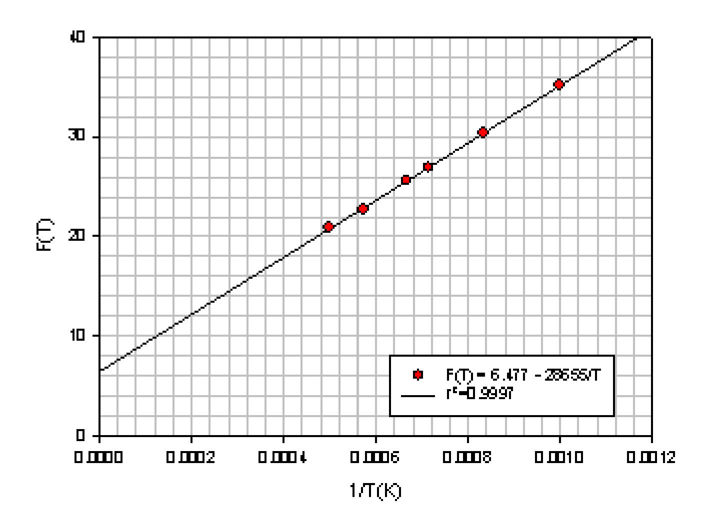


Fig. 13.6: *Representación de F(T) versus 1/T para la reacción de formación de $H_20(g)$*

Finalmente, $\Delta_r H_m^\Theta / kcal.mol^{-1} = 56{,}94 - 3{,}6\times10^{-3}\,T + 9{,}4\times10^{-7}T^2 + 1{,}88\times10^8\,\frac{1}{T} + ...$

A temperatura ambiente, el valor extrapolado de la entalpía de formación estándar es de aproximadamente $\Delta_r H_m^\varnothing$/kcal.mol^{-1} ≈ -57,1. Con la expresión del $\Delta_r G_m^\varnothing$=-RT.lnK$_p$=$\Delta_r H_m^\varnothing$-T$\Delta_r S_m^\varnothing$ puede evaluarse el aumento de entropía de esta reacción a 298 K y 1 atm.

Ejercicio 4:

Se ha estudiado en fase gaseosa la producción de ciclohexano por hidrogenación del benceno. Las entalpías de formación y las entropías en estado estándar a 298 K se muestran en la Tabla 13.2. Por su parte, en esta tabla se indican los coeficientes a, b y c que expresan la dependencia de la capacidad calorífica estándar de cada sustancia función de la temperatura. Estos coeficientes son válidos en el intervalo de temperatura entre 25 y 525℃.

Tabla 13.2: *Información termodinámica para benceno, hidrógeno y ciclohexano a $p^\varnothing$=1 atm. Las capacidades caloríficas molares se expresan como función de la temperatura*

Sustancia	$\Delta_f H_m^\varnothing$	$S_m^\varnothing$	$C_{p,m}$/J.K^{-1}.mol^{-1}= a + b.T + c.T^2		
	kJ.mol^{-1}	J.K^{-1}.mol^{-}	a	b	10^4c
Benceno	82,93	269,03	-14,81	0,378	-1,52
Ciclohexeno	-123,13	298,32	52,13	0,599	-2,30
Hidrógeno	---	130,66	27,12	0,0038	---

Con la información precedente se pueden realizar los siguientes análisis:

(a) Evaluar las capacidades caloríficas, incluyendo los aumentos de entalpía ($\Delta_r H_m^{\varnothing}$) de entropía ($\Delta_r S_m^{\varnothing}$) y de energía libre ($\Delta_r G_m^{\varnothing}$) a 298 K y 1atm empleando la los datos de la Tabla 13.1 y la constante de equilibrio a 400°C suponiendo que $\Delta C_p^{\varnothing}$ evaluado a 298 K no es función de T.

$C_p^{\varnothing}$/J.K^{-1}.mol^{-1}	Benceno	Ciclohexano	Hidrógeno	$\Delta C_p^{\varnothing}$/J.K^{-1}.mol^{-1}
	84,4	106,0	28,31	-63,34

A 298 K, $\Delta_r H_m^{\Theta} = \Delta_f H_m^{\Theta}(C_6H_{12}) - \Delta_r H_m^{\Theta}(C_6H_6) = -216{,}06\ kJ.mol^{-1}$. La entalpía de reacción estándar a 400 K se evalúa aplicando la ecuación de Kirchhoff,

$$\Delta_r H_m^{\Theta}(400\ K) = -216{,}06 - 63.34 \times (400 - 298) = -222{,}52\ kJ.mol^{-1}$$

El cambio de entropía de reacción a 298 K en estado estándar se calcula a continuación,

$$\Delta_r S_m^{\Theta} = S_m^{\Theta}(C_6H_{12}) - S_m^{\Theta}(C_6H_6) - 3 \times S_m^{\Theta}(H_2) = -362.7\ J.K^{-1}mol^{-1}.$$

El aumento de entropía a 400 K en estado estándar se evalúa aplicando la expresión

$$\left(\frac{\partial \Delta S_m^{\Theta}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r Cp_m^{\Theta}}{T} \quad \Rightarrow \Delta S_m^{\Theta} = -362{,}7 - 63{,}34.\ln\frac{400}{298} = -381.45\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

El aumento de energía libre en el estado estándar y la constante de equilibrio a 400 K se calculan directamente: $\Delta_r G_m^{\Theta}(400 K) = \Delta_r H_m^{\Theta}(400) - 400 \times \Delta_r S_m^{\Theta}(400\ K)$.

Luego, reemplazando por los valores previos, $\Delta_r G_m^{\Theta}(400 K) = -77.44 kJ.mol^{-1}$.

Con este resultado, se calcula la constante de equilibrio a esta temperatura pues, $\Delta_r G_m^{\Theta}(400 K) = -77.44 kJ.mol^{-1} = -R \times 400 \times \ln K_a$.

Así, se obtiene $\ln K_a = \dfrac{77{,}44 \times 10^3\ J.mol^{-1}}{8{,}31 \times 400} = 23{,}3$.

Un resultado similar se alcanza integrando la ecuación de van't Hoff,

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{RT^2} = \frac{C_1 + \Delta C_p\ T}{RT^2} = \frac{C_1}{RT^2} + \frac{\Delta C_p}{RT} \quad \Rightarrow \quad \ln K_a = C - \frac{C_1}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R}\ln T$$

Esta vía de análisis permite obtener la siguiente relación

$$\ln\frac{K_a(400K)}{K_a(298K)}=\frac{C_1}{R}\left(\frac{1}{400}-\frac{1}{300}\right)+\frac{\Delta C_p}{R}\ln\frac{400}{298}.$$

La constante C_1 se calcula del conocimiento de la entalpía de reacción en el estado estándar y K_a(298 K) con el valor de la energía libre de reacción en el estado estándar ambas a 298 K.

(b) Es posible evaluar los aumentos de entalpía ($\Delta_r H_m^{\varnothing}$), de entropía ($\Delta_r S_m^{\varnothing}$) y de energía libre ($\Delta_r G_m^{\varnothing}$) correspondientes y la constante de equilibrio a 400°C considerando la dependencia de $C_{p,m}$ indicadas en la Tabla 13.2 para cada sustancia. Estos resultados pueden compararse con los obtenidos en el punto previo y de esta manera calcular el error relativo que se comete al suponer que las capacidades caloríficas no dependen de la temperatura.

En este caso, hay que integrar la ecuación de Kirchhoff, en la forma general

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^{\Theta}}{\partial T}\right)_p=\Delta_r C_{p,m}^{\Theta}=\Delta a+\Delta b T+\Delta c T^2$$

Aquí, Δa= -118,91J.K^{-1}.mol^{-1}, Δb= 0,21 J.K^{-2}.mol^{-1} y Δc=-7,64x10^{-5} J.K^{-3}.mol^{-1}. De esta manera, la dependencia de la entalpía molar de reacción como función de la temperatura estará dada por

$$\Delta_r H_m^{\Theta}/J.mol^{-1}=C_1-118{,}91\times10^3\ T+0{,}105\ T^2-2{,}55\times10^{-5}\,T^3$$

La constante C_1, como se ha indicado en casos previos, se calcula con el conocimiento de la entalpía de reacción estándar a 298 K.

En este caso, C_1= -179,3 kJ.mol^{-1}.

El aumento de energía libre en estado estándar como función de la temperatura se obtiene mediante la expresión general $\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G_m^{\Theta}}{T}\right)}{\partial T}\right]_p=-\frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{T^2}$.

Su integración requiere reemplazar previamente $\Delta_r H_m^{\Theta}$ como función de la temperatura. Luego,

$$\frac{\Delta_r G_m^{\Theta}}{T}/J.K^{-1}mol^{-1}=C-\frac{179{,}3\times10^3}{T}+118{,}9\ln T-0{,}105\,T+1{,}27\times10^{-5}\,T^2.$$

En esta ecuación, C es una constante de integración que se calcula con la

información para la energía libre de reacción estándar a 298 K ($\Delta_r G_m^\Theta(298\,K) = -97{,}97\ kJ.mol^{-1}$). En este caso, C= - 344,6 $J.mol^{-1}$.

Por lo tanto

$\Delta_r G_m^\Theta / kJ.mol^{-1} = -179{,}3 - 0{,}3446\,T + 0{,}1189\,T \ln T - 0{,}105\times 10^{-3}\,T^2 + 1{,}27\times 10^{-8}\,T^3$.

A 400 K, el valor de esta propiedad es $\Delta_r G_m^\Theta = -60{,}58\,kJ.mol^{-1}$. El valor de la constante de equilibrio a esta temperatura que se obtiene es $\ln K_a$ = 18,23.

La aproximación aplicada en el punto (a) de este problema se traduce en un error del 25-27% en la estimación de las propiedades termodinámicas.

(c) La dependencia de $C_{p,m}$ con la temperatura puede emplearse para evaluar la capacidad calorífica promedio $<C_{p,m}^\varnothing>$ en el intervalo de temperatura entre 25 y 525°C. Con esta información se pueden calcular los aumentos de entalpía ($\Delta_r H_m^\varnothing$), de entropía ($\Delta_r S_m^\varnothing$) y de energía libre ($\Delta_r G_m^\varnothing$) correspondientes y evaluar la constante de equilibrio a 400°C empleando este valor promedio. Es interesante comparar estos resultados con los obtenidos en el punto previo y calcular el error relativo que se comete al suponer que las capacidades caloríficas promedios no dependen de la temperatura en el intervalo de temperatura considerado.

Para resolver este punto, conviene trabajar con la capacidad calorífica promedio en el intervalo de temperatura donde valen los desarrollos de las capacidades caloríficas como función de la temperatura que se muestran en la Tabla 13.1.

Esta capacidad calorífica se expresa como $<C_{p,m}^\varnothing>$ y se calcula como

$$\left\langle C_{p,m}^\Theta \right\rangle = \frac{1}{500}\int_{298}^{728} C_p^\Theta dT$$

La suma algebraica de los promedios es equivalente a calcular $<\Delta C_p^\varnothing>$ como

$$\left\langle \Delta_r C_{p,m}^\Theta \right\rangle = \frac{1}{500}\int_{298}^{728} \Delta_r C_p^\Theta dT\ .$$

Integrando, $\left\langle \Delta_r C_{p,m}^\Theta \right\rangle = -28{,}60\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Luego,

$$\left\langle \Delta_r H_m^\Theta \right\rangle / kJ.mol^{-1} = C_1 - 0{,}0286\,T \quad \Rightarrow \quad C_1 / kJ.mol^{-1} = -206{,}06 + 0{,}0286\times 298 = -197{,}5$$

.

El aumento de energía libre estándar se halla de manera similar a la aplicada en el inciso previo,

$$\frac{\Delta_r G_m^{\Theta}}{T} / J.K^{-1}mol^{-1} = C - \frac{197,5}{T} + 0,0286 \ln T \quad \Rightarrow \quad C = 0,171\, J.K^{-1}mol^{-1}$$

Finalmente $\Delta_r G_m^{\Theta}(400\,K) = -60.5\, kJ.mol^{-1}$

Por lo tanto $\ln K_a(400\,K) = \dfrac{60,53}{8.31 \times 400} = 18,21$

La comparación con el procedimiento descripto en el inciso previo muestra que esta aproximación es más conveniente para trabajar en amplios intervalos de temperatura. El error relativo es menor al 0,5%.

Ejercicio 5:

Para la reacción de Cl_2(g) + CO(g) $\rightleftarrows$ Cl_2CO(g) (fosgeno), se ha determinado que $\Delta_r G^{\varnothing}$= -48.77 Kcal/mol a 25°C. Calcular K_p y K_x.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^{\Theta}}{RT} = \frac{48770}{1,987 \times 298} = 82,25 = \ln\left[K_x\left(\frac{p}{p^{\Theta}}\right)^{-1}\right]$$

Este resultado indica que la posición del equilibrio está completamente desplazada a favor de la formación de fosgeno.

Ejercicio 6:

Para la reacción de producción de fosgeno Cl_2(g) + CO(g) $\rightleftarrows$ Cl_2CO(g), se conoce que $\Delta_r G_m^{\Theta} / cal.mol^{-1} = -24100 + 4T \ln T + 3,5T$. Con esta información, calcular la presión parcial de Cl_2(g), $\Delta H^{\varnothing}$ y $\Delta S^{\varnothing}$ a 200°C y 1 atm y $\Delta C_P^{\varnothing}$.

Sabemos que

$$\left[\frac{\partial\left(\Delta_r G_m^{\Theta}\right)}{\partial T}\right]_p / cal.K^{-1}mol^{-1} = -\Delta_r S_m^{\Theta} = 7,5 + 4\ln T \quad \Rightarrow \Delta_r S_m^{\Theta} = -41,12 cal.K^{-1}mol^{-1}.$$

Además,

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G_m^{\Theta}}{T}\right)}{\partial T}\right]_p / cal.K^{-2}mol^{-1} = -\frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{T^2} = \frac{24100}{T^2} + \frac{4}{T} \quad \Rightarrow \Delta_r H_m^{\Theta} / cal.mol^{-1} = -24100 + 4\,T$$

Finalmente, $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^{\Theta}}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_{p,m}^{\Theta} = 4\, cal\, K^{-1} mol^{-1}$

Ejercicio 7:

Demostrar la Regla de Lewis-Randall

Esta regla se enunció previamente sin demostración. La regla establece que la fugacidad (f_k) de un componente gaseoso en una mezcla es aproximadamente igual al producto de la fracción molar x_k y la fugacidad f_k* que le correspondería a esa sustancia a la presión de la mezcla, es decir, $f_k \approx x_k.f_k$*.

En este punto se indicarán los pasos principales para su demostración. Al estudiar fugacidad, se estableció que RT.dln(f/p) = (V_r-V_i).dp = RT.[(Z-1)/p].dp. Introduciremos el parámetro α=(V_i-V_r). Luego RT.dln(f/p) = -α.dp. La integración desde una presión relativamente baja p*, conduce a la siguiente igualdad (se eliminó el subíndice k para simplificar las relaciones)

$\ln\frac{\mathrm{f}}{f(p^*)} = \ln\frac{\mathrm{p}}{p^*} - \int_{p^*}^{p}\frac{\alpha}{RT}dp$. Introduciendo la ley de Dalton a bajas presiones, p = x.P, se debe verificar que

$$\ln\frac{\mathrm{f}}{f(p^*)} = \ln x + \ln\frac{\mathrm{P}}{p^*} - \int_{p^*}^{p}\frac{\alpha}{RT}dp \Rightarrow \ln f = \ln x + \ln\frac{f(p^*)}{p^*} + \ln P - \int_{p^*}^{p}\frac{\alpha}{RT}dp$$

Tomando el límite para p* → 0, se verifica que $\ln\frac{f(p^*)}{p^*}$ →0. Además, en ese límite,

$\ln f^* = \ln P - \int_{0}^{p}\frac{\alpha}{RT}dp$. Luego, $\ln f = \ln x + \ln f^* \Rightarrow f \approx x.f^*$. Esta relación es la regla en cuestión, pero como tal sólo puede emplearse hasta presiones del orden de las 400 atm.

Existen muchos criterios para estimar la fugacidad de un componente en mezclas gaseosas que no se discutirán en este texto.

13.6 Tercer principio de la termodinámica

Este teorema es un enunciado que establece un límite inferior para el aumento de entropía en el 0 K.

En 1906, Walther Nernst (1864-1941) propuso el teorema que lleva su nombre, aunque en 1911, M. Planck estableció las bases del ***Tercer Principio de la Termodinámica*** en su formulación actual.

Es importante adelantar que este principio no introduce ninguna función termodinámica adicional y como veremos depende de la validez de una hipótesis. Sólo establece un valor mínimo en la entropía y formula lo que se conoce bajo la idea de "inaccesibilidad del cero absoluto".

El Teorema de Nernst se desarrolla por su papel histórico, pero actualmente se mantiene para describir sistemas en fase sólida.

13.6.1 Teorema del calor de Nernst

Para un proceso general, la relación de Gibbs-Helmholtz establece

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \text{ y de manera equivalente } \left(\frac{\partial\left[\frac{\Delta G}{T}\right]}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Esta última ecuación puede integrarse

$$\int_0^T d\,\frac{\Delta G}{T} = -\int_0^T \frac{\Delta H}{T^2}dT \Rightarrow\Rightarrow \frac{\Delta G}{T} - \underset{T\to 0}{lím}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int_0^T \frac{\Delta H}{T^2}dT \qquad \textbf{13.35}$$

La integral en la Ec. 13.35 se resuelve por partes,

$$\int_0^T \frac{\Delta H}{T^2}dT = -\left(\frac{\Delta H}{T} - \underset{T\to 0}{lím}\frac{\Delta H}{T}\right) + \int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)dT = -\left(\frac{\Delta H}{T} - \underset{T\to 0}{lím}\frac{\Delta H}{T}\right) - \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T}dT$$

Luego,

$$\frac{\Delta G}{T} - \underset{T\to 0}{lím}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \left(\frac{\Delta H}{T} - \underset{T\to 0}{lím}\frac{\Delta H}{T}\right) - \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T}dT \qquad \textbf{13.36}$$

Reordenando

$$-\frac{\Delta G - \Delta H}{T} + \underset{T\to 0}{lím}\left(\frac{\Delta G - \Delta H}{T}\right) = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T}dT$$

Luego, $\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S$

$$\Delta S(T) - \underset{T\to 0}{lím}\Delta S(T) = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T}dT \Rightarrow\Rightarrow \Delta S(T) = \Delta S(0K) + \Delta S_{0\to T} \qquad \textbf{13.37}$$

Donde

$$\Delta S_{0\to T} = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \qquad \textbf{13.38}$$

En esta expresión se considera que no existen cambios de fases. El problema consiste en conocer cuál es el valor de la entropía en el 0 K, $\Delta S(0K)$. Si se conoce este valor, entonces será posible evaluar el aumento de entropía a cualquier temperatura conociendo datos térmicos (entalpías de cambio de fase, ΔH y las capacidades caloríficas, ΔC_p.

A principios del siglo XX, las medidas de entalpías de reacción y de entropías estaban limitadas por problemas de diseño de los experimentos (calorimetría y medidas en pilas). Medidas experimentales sobre aumentos de entalpía y de energía libre realizadas hacia 1902 por Theodore Richards (premio Nobel de Química en 1914 por su contribución a la medida exacta de pesos atómicos de numerosos elementos químicos), mostraron que éstos eran proporcionales a la temperatura. Las medidas de aumento de energía libre estaban limitadas a temperaturas no inferiores a -20°C, pues las pilas empleadas contenían agua como medio y en consecuencia la congelación de las soluciones imponía un límite de temperatura. En cambio, las medidas termoquímicas podían realizarse a temperaturas suficientemente bajas. Los comportamientos generales observados se esquematizan en la Fig. 13.7.

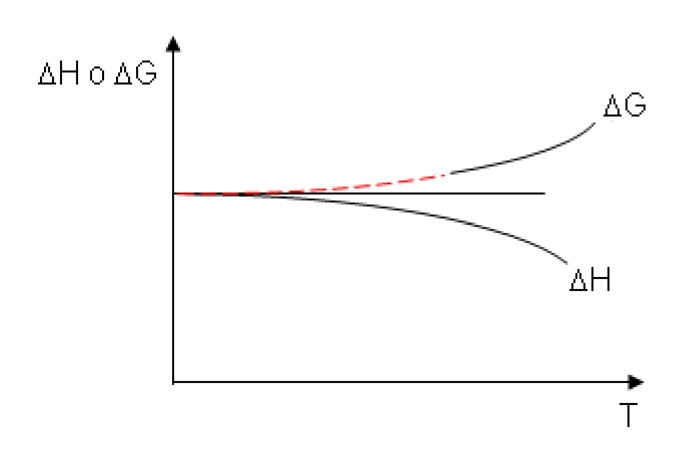


Fig. 13.7: *Comportamiento de la entalpía y energía libre de reacción como función de la temperatura, basado en medidas termoquímicas y en pilas (ver Ec. 13.39 a, 13.39 b y 13.40).*

Nernst intuía que la entropía en el 0K debía tomar un valor límite que podía ser

interesante estudiar. Suponiendo que la $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ toma un valor finito a esa temperatura, entonces, debería verificarse que

$$\lim_{T \to 0} \Delta G = \lim_{T \to 0} \Delta H - \lim_{T \to 0} T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{13.39 a}$$

Por lo tanto, si se cumple que $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ tiene un valor finito, debe verificarse que

$$\lim_{T \to 0} \Delta G = \Delta G_{0K} = \lim_{T \to 0} \Delta H = \Delta H_{0K} \qquad \textbf{13.39 b}$$

Además, en ese límite

$$\lim_{T \to 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{13.40}$$

Aplicando el teorema de L'Hopital para resolver el problema del cociente 0/0 en ese límite,

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p - \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \Rightarrow\Rightarrow \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \to 0} \Delta C_p = 0$$

Entonces, para el proceso A→B, debería resultar que C_{pB}-C_{pA} = 0 cuando T→0, y las capacidades caloríficas de todos los estados deberán ser las mismos a esa temperatura.

Experimentalmente, se conoce que C_v→0 en ese límite. Este comportamiento está descripto por la ley límite de Debye (siempre que no existan efectos de carácter electrónico que considerar además del simple movimiento de vibración de los átomos y/o moléculas en sus posiciones de equilibrio). Esta ley establece que a temperaturas inferiores a los 20K, se cumple $C_v = a.T^3$, donde a es una constante característica de la sustancia.

Nernst, entendió que estas consideraciones implicaban hipótesis fuera de los límites del segundo principió, y en consecuencia *postuló* lo que se conoce como el ***Teorema del Calor*** que lleva su nombre. Este teorema afirma que la $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ no sólo es finita esa temperatura, sino que su valor es cero:

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \qquad \textbf{13.41}$$

Esta afirmación es la base para enunciar el *teorema del calor de Nernst*, que puede enunciarse afirmando que en el 0 K, el aumento de entropía de cualquier proceso es nulo. Nernst plantea que la Ec. 13.41 vale para cualquier presión y cualquier otra variable externa impuesta sobre el sistema.

Si se cumple que $\frac{lím}{T \to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = 0$ entonces, $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T \to 0$ pues $\frac{lím}{T \to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T = 0$.

De esta manera $C_p - C_V = T \cdot V \cdot \frac{\alpha^2}{\beta}$ debe tender a cero en ese límite. De esta manera, la capacidad calorífica C_p se puede aproximar a la ecuación de Debye, esto es, $C_{p,m} \approx a.T^3$.

Para el proceso A→B, en el 0 K, debe verificarse,

$$\frac{lím}{T \to 0} S_A = \frac{lím}{T \to 0} S_B = S_0 \qquad \textbf{13.42}$$

Como la entropía es una función monótona creciente de la temperatura, en el 0 K, ésta debe ser mínima para cualquier estado. En consecuencia, para cualquier sustancia, puede escribirse ahora

$$S(T) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow\Rightarrow S(T) = S_0 + \Delta S_{0 \to T} \qquad \textbf{13.43}$$

En esta expresión no se han considerado cambios de fase. En efecto, si se desea analizar las contribuciones de la entropía de una sustancia gaseosa que sólo presenta cambios de fase sencillos (funde y se evapora a las temperaturas T_f y T_e a la presión de trabajo p, digamos p = 1 atm), se debe prestar atención al comportamiento de las variables que aparecen indicadas en las, que representan cómo varía Cp y el integrando Cp/T como función de la temperatura. A bajas temperaturas se puede recurrir a la ecuación de Debye para la capacidad calorífica (indicada en línea de puntos las Fig. 13.7 y 13.8).

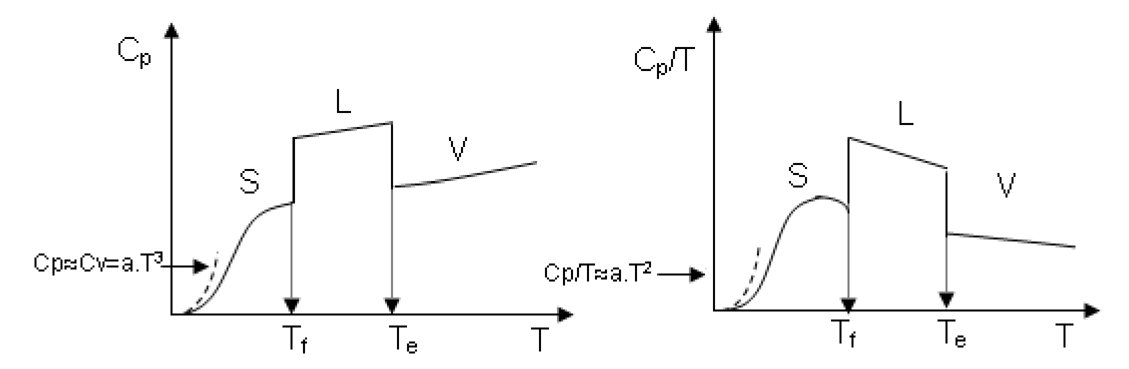


Fig. 13.7: Comportamiento de C_p vs T para una sustancia pura que no presenta otras formas cristalinos

Fig. 13.8: Comportamiento de C_p/T vs T. El cálculo del área bajo la curva permite evaluar el incremento de entropía (Ec. 13.43 y 13.44)

Para evaluar la entropía de una sustancia gaseosa a la temperatura T deberá conocerse las entalpías de cambio de fase.

$$S(T) = S_0 + \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^{T} \frac{C_p(v)}{T} dT \qquad \textbf{13.44}$$

Esta ecuación muestra que la entropía es una función monótona creciente de la temperatura, siendo S su valor mínimo y común para todas las sustancias en el marco de este teorema, tal como se esquematiza en la figura a la derecha.

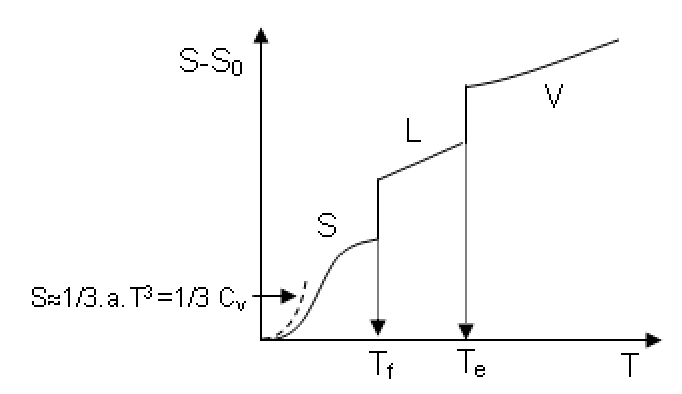


Fig. 13.9: *Representación de la entropía de una sustancia pura con la temperatura. S_0 es la entropía en el 0 K. En los cambios de fase hay que sumar, cuando corresponda, el aumento de entropía asociado a ese proceso.*

En general, a temperaturas inferiores a los 20 K, conviene trabajar con la ecuación de Debye para las capacidades caloríficas. En este caso,

$$S(T < 20\ K) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \cong S_0 + \int_0^T \frac{C_V}{T} dT =$$
$$S_0 + \int_0^T \frac{a \cdot T^3}{T} dT = S_0 + \frac{1}{3} a \cdot T^3 = S_0 + \frac{1}{3} C_V \qquad \textbf{13.45}$$

La afirmación que en el 0 K la entropía de todos los estados es la misma y es

mínima, puede plantearse de esta forma general:

Teorema: "La variación de entropía que tiene lugar en un proceso reversible e isotérmico en un sistema condensado en equilibrio interno tiende a un mínimo cuando T→0K". Es decir

$$\frac{lím}{T \to 0} S = S_0 = cte \qquad \textbf{13.46}$$

Para verificar este enunciado, consideremos el problema de enfriar un cuerpo sometiéndolo a una expansión adiabática reversible llevándolo desde el estado A que se halla a la temperatura T_A, donde su capacidad calorífica es C_{pA} hasta alcanzar el estado B cuya temperatura es T_B y donde su capacidad calorífica es C_{pB}.

La entropía del estado A puede expresarse como

$$S_A(T_A) = S_{0,A} + \int_0^{T_A} \frac{C_{p,A}}{T} dT \qquad \textbf{13.47 a}$$

De manera similar,

$$S_B(T_B) = S_{0,B} + \int_0^{T_B} \frac{C_{p,B}}{T} dT \qquad \textbf{13.47 b}$$

Si estos estados se conectan por una transformación adiabática reversible, entonces $S_A(T_A)=S_B(T_B)$. Luego

$$S_A(T_A) = S_{0,A} + \int_0^{T_A} \frac{C_{p,A}}{T} dT = S_B(T_B) = S_{0,B} + \int_0^{T_B} \frac{C_{p,B}}{T} dT \qquad \textbf{13.47 c}$$

Reordenando

$$S_{0,B} - S_{0,A} = \int_0^{T_A} \frac{C_{p,A}}{T} dT - \int_0^{T_B} \frac{C_{p,B}}{T} dT$$

Si se aplica el teorema del calor de Nernst, esta diferencia debe ser cero. Luego

$$\int_0^{T_A} \frac{C_{p,A}}{T} dT = \int_0^{T_B} \frac{C_{p,B}}{T} dT \qquad \textbf{13.48}$$

Si se toma el estado B como el correspondiente al 0 K, y se desea llegar a ese estado partiendo de cualquier otro estado con T_A > 0 K se observa un hecho imposible de alcanzar con este proceso, pues debe cumplirse simultáneamente que

$$\int_0^{T_B=0K} \frac{C_{p,B}}{T} dT = 0 \qquad \textbf{13.49 a}$$

$$\int_0^{T_A} \frac{C_{p,A}}{T} dT > 0 \qquad \textbf{13.49 b}$$

Consecuencia: Si se cumple el teorema de Nernst, el 0 K resulta inaccesible por enfriamientos adiabáticos o por máquinas térmicas que funcionen por combinación de expansiones isotérmicas y enfriamientos adiabáticos. Este argumento fue esgrimido por Nernst en 1912.

Este resultado afirma que la entropía en el 0 K es mínima, pero no dice nada de su valor a esta temperatura.

En la Fig. 13.10 se esquematiza que, alcanzar el 0 K mediante una serie de procesos isotérmicos y adiabáticos reversibles, requiere un número infinito de pasos. Este proceso se vuelve más complejo de llevar a la práctica cuanto más baja es la temperatura que se desea alcanzar.

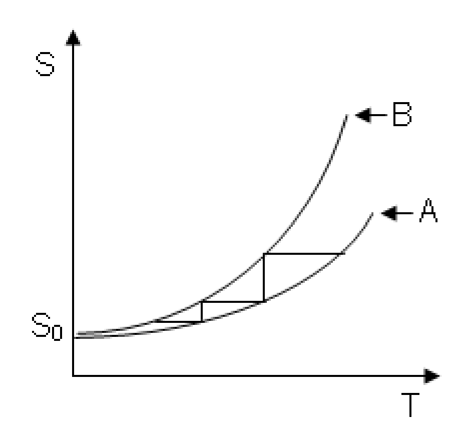


Fig. 13.10: *Esquema de la sucesión de procesos adiabáticos reversibles (S constante) e isotérmicos.*

13.6.2 ¿Cómo alcanzar bajas temperaturas?

El mínimo valor de temperatura que se ha reportado (dejando de lado la denominada condensación de Bose-Einstein), es del orden de 10^{-8} K.

W.F. Giauque (premio Nobel en 1948), desarrolló un procedimiento para enfriar un cuerpo mediante procesos de desmagnetización adiabática empleando sales paramagnéticas como $CuSO_4$, $MnCl_2$, entre otras. Para ello evaporaba He líquido sobre un material para alcanzar temperaturas cercanas a 0,7 K y

luego someterlo a este proceso, con lo que alcanzó temperaturas entre 0,1 y 0,01 K.

La evaporación de He(l) se realiza a presiones reducidas, aplicando campos magnéticos sobre el material que contiene los iones paramagnéticos durante el proceso. En este proceso, los iones se alinean con el campo magnético. Cuando el campo se retira, los iones sufren redistribución aleatoria. Este proceso realizado en condiciones adiabáticas enfría el material, reduciendo la energía térmica del mismo. Este proceso de magnetización y desmagnetización permite reducir la temperatura más debajo de 0,002 K.

Actualmente, pueden ser alcanzadas temperaturas más bajas mediante procesos más complejos para su ejecución.

La medida de temperaturas bajas es posible midiendo la presión de vapor una masa conocida de H_2, de ^{4}He o de ^{3}He o determinando la resistencia eléctrica de metales o semiconductores y/o propiedades magnéticas.

Entre 1980 y fines de 1990 se desarrollaron métodos más eficientes para obtener bajas temperaturas, tan bajas como los nK (nanokelvin) o menores. Estos métodos combinan enfriamiento mediante láseres y el enfriamiento por evaporación o también combinación de estos métodos.

A fines de la década de 1970 se inicia el empleo de láseres sobre átomos en fase vapor. En condiciones de muy bajas temperaturas, los átomos pueden ser manejados de una manera muy interesante, ya que presentan fenómenos nuevos, que han llegado a considerarse propios de un nuevo estado de la materia. Hacia 1985, investigadores del National Institute of Standard and Technology alcanzaron temperaturas del orden de 240 microkelvins.

Los átomos son capturados en una red óptica mediante el empleo de láseres, y en esas condiciones la energía térmica se reduce considerablemente. Una vez que la energía térmica ha disminuido considerablemente, se apagan los láseres y midiendo la distancia recorrida por los átomos se determina su temperatura. Esta distancia es proporcional a la velocidad y por lo tanto a la temperatura de estas partículas.

En este procedimiento, los átomos dispersan la radiación láser, y como consecuencia del efecto Doppler (o del efecto Stark), los fotones dispersados

tienen longitudes de onda levemente desplazada hacia el azul con respecto a la radiación incidente. Este corrimiento hacia el azul indica que la radiación tiene una energía mayor que la del fotón incidente. Como la energía no se crea ni se destruye, este proceso implica que una fracción de la energía de movimiento del átomo es transferida en este proceso, provocando una disminución en su energía cinética y por consiguiente en su temperatura.

La disminución de temperatura produce un incremento de la densidad, y el efecto de disipación de energía como consecuencia de las colisiones moleculares puede competir contra el objetivo de disminuir la temperatura. Los átomos con tan baja energía pueden confinarse en un campo magnético y si estas partículas poseen electrones desapareados se acoplan con el campo externo (los electrones poseen su propio momento magnético, lo que permite "asimilarlos" a imanes pequeños). Los átomos que poseen una mayor energía cinética pueden escapar de la trampa y esto induce un enfriamiento adicional (enfriamiento por un proceso equivalente a la evaporación desde la superficie de un líquido). Estos átomos que escapan pueden servir de base para medir el ancho de la distribución de átomos y se convierte en una medida de la temperatura de la misma.

En efecto, la temperatura de estos átomos se puede evaluar midiendo el ancho de la distribución de átomos enfriados. Si el ancho de la distribución es grande, entonces tienen la energía suficiente para escapar de la "trampa" magnética. Se conoce que a temperaturas del orden de 30 nK, el ancho de la distribución debe ser de 1 micrón.

Un método para determinar el ancho de la distribución consiste en iluminar la nube de átomos con luz de láser que es absorbida por los mismos, generando una región oscura (sombra), que puede ser detectada en forma electrónica. Conociendo la intensidad de los campos magnéticos, la medida del ancho de la distribución permite conocer la energía de los átomos (distribución de energía potencial, ya que las partículas están en un campo magnético) y por ende conocer su temperatura.

Otro método para medir la temperatura consiste en determinar la energía cinética de las partículas. Para ello se interrumpe el campo magnético y como

consecuencia de este proceso la nube atómica se expande, incrementando su tamaño. Este proceso depende de la velocidad promedio de las partículas y por consiguiente de su temperatura.
A menor temperatura, menor debe ser el ancho de la distribución de átomos. En la Fig. 13.11 se muestra el comportamiento observado para un proceso como el descrito previamente.

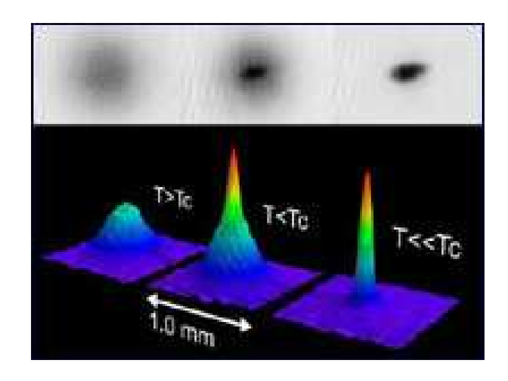


Fig. 13.11: *Observación de la condensación de Bose-Einstein.*

En la Fig. 13.11, se visualiza la distribución de velocidades de los átomos en la condensación de Bose-Einstein. Este fenómeno fue predicho a principios de 1920 y recién verificado en la década de 1990. En estos experimentos, lo que se determina es la distribución bidimensional indicada en sombreado en la Fig. 13.11 y ésta puede convertirse en una figura tridimensional.
T_c es una temperatura característica del sistema (2 μK en este caso para observar la condensación de Bose-Einstein). El tiempo de resolución es de 6 μs.
Sin embargo, cuanto menor es la temperatura del sistema, el ancho de la distribución se hace más angosto (y pronunciado). Este fenómeno que se muestra para $T<<T_c$ se conoce como condensación de Bose-Einstein. Para los resultados descriptos en este experimento se trabajó con $7x10^5$ átomos.

A principios de 1990, vapores de Cs fueron enfriados hasta temperaturas inferiores a 700 nanokelvins.

13.6.3 Enunciado de Planck del Tercer Principio.

El enunciado de Planck del tercer principio de la termodinámica (1912) está basado en consideraciones de la termodinámica estadística. Los trabajos de Nernst y de Planck sentaron las bases de este principio.

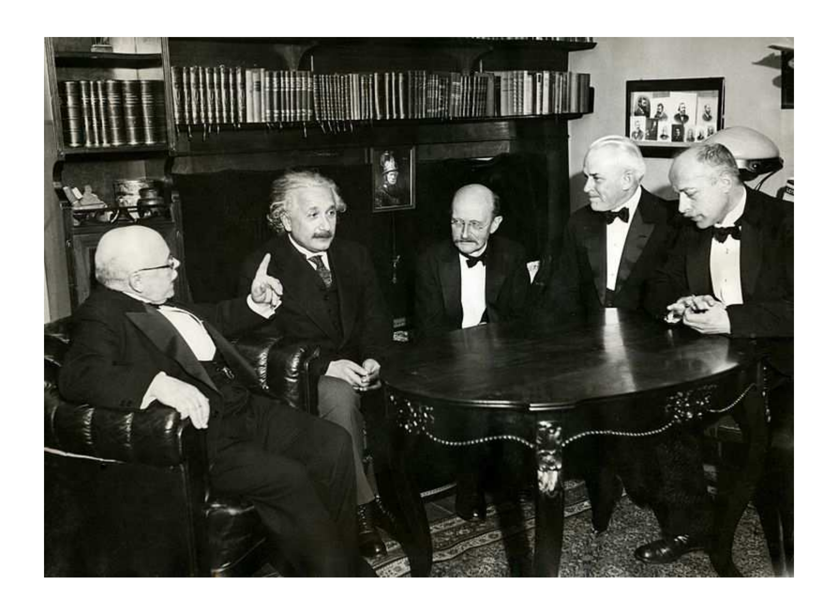


Fig. 13.12: *Foto grupal de W. Nernst, A. Einstein, M. Planck, R. A. Millikan y M. von Laue (1931). W. Nernst enunció la hipótesis que lleva su nombre y a M. Planck se debe el enunciado del Tercer Principio de la Termodinámica.*

El tercer principio afirma que ***para cualquier sustancia cristalina, perfecta, estructuralmente estable, con un solo modo de ordenamiento de las moléculas en la red cristalina, la entropía en el 0 K debe ser nula***.

Este enunciado exige varias condiciones para que esto se cumpla. Sin embargo, tiene algunas consecuencias interesantes: en primer lugar, el valor de la entropía no solamente es mínima a esa temperatura, sino que se cumple el teorema del calor de Nernst (1906) y en el 0 K resulta inaccesible.

Atento a este enunciado, la entropía de una sustancia pura a cualquier temperatura puede calcularse como se indica a continuación, tomando S_0=0 a cualquier presión.

$$S(T) = \sum \int \frac{C_p}{T} dT + \sum \frac{\Delta H}{T} \qquad \textbf{13.50}$$

Donde las sumas se extienden de manera de cubrir todas las variantes

(entropía de sólidos, líquidos o vapores).
Este procedimiento permite obtener lo que suele llamarse la "***entropía absoluta***" de una sustancia pura empleando datos térmicos, tales como capacidades caloríficas y aumentos de entalpías en cambios de fases. La Ec. 13.50 permite construir una *escala práctica de entropías absolutas*, llamada también entropía calorimétrica, a la temperatura de 298 K trabajando a la presión estándar.

G.N. Lewis y M. Randall en su clásico texto de termodinámica, (G.N. Lewis and M. Randall; Thermodynamics, edición revisada por Pitzer y L. Brewer, McGraw-Hill, NY, 1961) enuncian esta ley de la siguiente manera: "Si la entropía de cada elemento en alguna forma o estado cristalino ***puede*** tomarse como cero en el 0 K, entonces cualquier sustancia tiene un valor finito y positivo de entropía pero al 0 K la entropía ***puede*** ser cero y esto es así en el caso de una sustancia cristalina perfecta".
Obsérvese que en este enunciado, el valor de la entropía $S_0 = 0$ en el 0 K tiene un valor potencial.

Limitaciones:
✓ No es un *principio general* y debe verificarse para las distintas sustancias.
✓ No introduce ninguna variable termodinámica (a diferencia del segundo principio),
✓ Establece un límite inferior para la entropía de cualquier sustancia.

A continuación analizaremos las consideraciones incluidas en el enunciado de Lewis y Randall.
¿Qué significa "estable" en este enunciado? ¿Qué ocurre con los estados metaestables?

Existen variedades alotrópicas de un elemento que son estructuralmente estables. Por ejemplo, el azufre en sus variedades rómbica (r) y monoclínica (m). El enunciado de Planck *para este sistema* es válido.

La forma rómbica es termodinámicamente estable a temperaturas inferiores a la temperatura de transición (369 K), mientras que la forma monoclínica lo es a temperaturas superiores. Sin embargo, ambas son estructuralmente estables a temperaturas inferiores a la de transición, ya que para la transformación espontánea de la forma monoclínica en la rómbica tiene restricciones cinéticas considerables (alta energía de activación). Eastman et al. midieron las capacidades caloríficas de ambas formas del azufre (J. Am. Chem. Soc., **59**, 145 (1937)). También se conoce la entalpía de transición y la temperatura de transición, y por ende la entropía de transición con su error probable.

$$\Delta S_{trans}(T_t) = S(m, T_t) - S(r, T_t) = -(1{,}09 \pm 0{,}008) J.K^{-1}.mol^{-1},$$

Las entropía de ambas formas por separado con su error probable, desde el 0 K hasta 369 K están dadas por

$$S(m, T_t) - S(m,0K) = (36{,}9 \pm 0{,}21)\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$S(r, T_t) - S(r\ ,\ 0K) = (37{,}82 \pm 0{,}42)\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Luego, la diferencia de entropía entre estas dos formas con su error probable, vale

$$S(m,0K) - S(r\ ,\ 0K) \approx (-0{,}13 \pm 0{,}42)\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Esta diferencia, dentro del error de la medida, puede considerarse cero, y satisface la hipótesis nula de cualquier experimento sujeto a errores aleatorios. Este resultado valida la aplicación del tercer principio a esta sustancia elemental.

La fosfina (PH_3) presenta tres formas cristalinas, una forma α a alta temperatura y dos formas llamadas β y γ a bajas temperaturas. Estas formas se convierten a la variedad α a dos temperaturas definidas.

$$\beta \rightarrow \alpha \ \ (30{,}29\ K)$$

$$\gamma \rightarrow \alpha \ \ (49{,}43\ K)$$

Además, se midieron los cambios entrópicos para estas formas, y los resultados se muestran en Tabla 13.3,

Tabla 13.3: *Cambios de entropía en fases condensadas para variedades cristalinas de la fosfina, PH_3(s). Fuente: C.C. Stephenson & W.F. Guiaque, J. Chem. Phys,* ***5*** *(1937) 149*.

Transición cristalina $\gamma \rightarrow \alpha$	$\Delta S/J.K^{-1}.mol^{-1}$	Transición cristalina $\beta \rightarrow \alpha$	$\Delta S/J.K^{-1}.mol^{-1}$
0→15 K (Debye)	1,414	0→15 K (Debye)	2,071
15→49,43 K	16,907	15→30,29 K	9,142
$\gamma \rightarrow \alpha$ ΔH_t=774,0 $kJ.mol^{-1}$	15,719	$\beta \rightarrow \alpha$ ΔH_t=82,006 $kJ.mol^{-1}$	2,707
====	===	S(α,49,43 K)-S(α,30,29 K)	20,083
S(α,49,43 K)-S(γ,0K)	**34,040**	S(α,49,43)-S(β,0K)	**34,003**

La diferencia entre las formas cristalinas β y γ en el 0 K se halla también dentro del error experimental de la medida. Por lo tanto, suponer nula la entropía de una forma estable, también significa que es nula para la forma metaestable.
Este resultado indica que las estructuras deben ser estables estructuralmente, y que el enunciado del tercer principio puede aplicarse tanto a elementos como a compuestos químicos.

13.6.4 Formas de ordenamiento en el retículo cristalino. Entropía residual

Otro aspecto del enunciado afirma que la forma de debe existir una única forma de acomodar los átomos o moléculas en el retículo cristalino.
Sin embargo, existen sustancias en las cuales la entropía en el 0 K no cumple con las hipótesis previas. Este hecho se observa en algunos sistemas como vidrios, glicerina sobreenfriada, CO, H_2O, N_2O, etc. En estos casos, pueden ocurrir varios fenómenos que no cumplen con el enunciado de Planck o el ampliado por Lewis-Randall. En el caso de los vidrios se conoce que los vidrios presentan fenómenos propios de "líquidos" muy viscosos, en la glicerina sobreenfriada no existe un ordenamiento regular (la entropía en el 0 K es del orden de unos 23 $J.K^{-1}mol^{-1}$, en el caso de agua es del orden de R, en el caso de CO unos 0,7.R, etc.
La relación que existe entre la entropía y la forma de ordenar a las partículas (o mejor dicho, distribuir a las partículas en el retículo) está dada por la Ec. 7.47 vista previamente, S = k.lnW, donde W es el número de maneras de ordenar a las partículas y k la constante de Boltzmann (Otros detalles pueden estudiarse

en el Anexo I del capítulo 3) .

Si W = 1, entonces S = 0. Pero si W $\neq$ 1, entonces S no es cero. Por ejemplo, en el caso de los vidrios o la glicerina sobreenfriada, el carácter amorfo del material, determina que W se aparte bastante de la unidad y por ende, $S_0 > 0$.

En el caso del CO, existen dos maneras equivalente de acomodar esta moléculas en el retículo (por ejemplo la llamada cabeza-cola, CO - -CO - - CO - o cabeza-cabeza, CO - - OC - -CO. En este caso, W = 2, y S_0 = R.ln2 expresada por mol, luego, S_0 = 0,693.R. En el caso del agua, el carácter aleatorio de los enlaces hidrógeno tiene como consecuencia un factor estadístico que debe tenerse en cuenta al momento de usar el tercer principio sobre estas sustancias y sobre muchas otras.

Esta entropía no nula en el 0 K se denomina ***entropía residual*** y debe sumarse a la determinada por métodos termoquímicos.

Existen otros factores que no se consideran en el enunciado de este principio, y éstos se deben a la existencia de factores aleatorios como la existencia de espines nucleares o de isótopos naturales de una especie atómica.

Las entropías que se suelen llamar "absolutas", y que se presentan en tablas en su estado estándar para elementos y compuestos conviene determinarlas a partir de métodos no calorimétricos. En este sentido, las medidas a partir de la combinación de métodos espectroscópicos y aquéllos que surgen de la termodinámica estadística es la que se emplea actualmente para determinar los valores de tablas.

13.6.5 Capacidad calorífica de sólidos a bajas temperaturas (T→0K)

En 1912, Peter Debye estudió sobre la base de la teoría de Planck y de las capacidades caloríficas de Einstein para gases. Consideró que en un sólido los átomos solamente pueden vibrar en el retículo cristalino y demostró la siguiente ecuación general para la capacidad calorífica:

$$C_{V,m}(T) = 9.R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 . \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^u.u^4}{e^u - 1} du \qquad \textbf{13.51}$$

Aquí, Θ_D es conocida como la temperatura de Debye, y es característica para cada sólido. Se trata de una constante empírica, aunque tiene interpretación

teórica basada en consideraciones cuánticas y de la termodinámica estadística. Esta ecuación predice a altas temperaturas que Cv → 3R (compatible con el principio de equipartición para sólidos monoatómicos) y a bajas temperaturas (T << Θ) a la conocida relación

$$C_{V,m}(T) = \frac{12}{5}.\pi^4.R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad \textbf{13.52}$$

En esta expresión, la forma de la ecuación toma la forma Cv = ***a***.T^3, con $a = \frac{12.\pi^4}{5.\Theta^3}.R$. En la Fig. 13.13 se muestra la capacidad de predicción versus el comportamiento experimental.

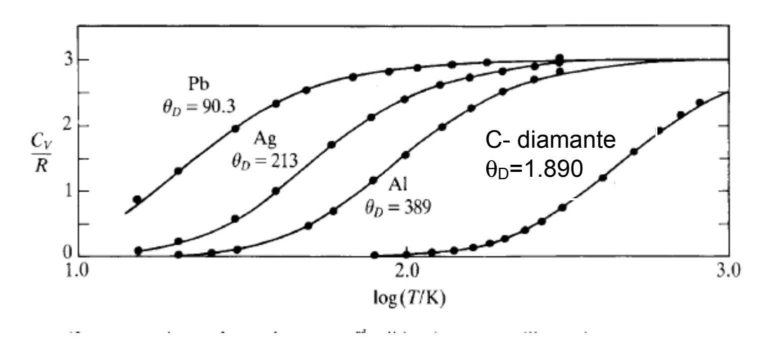


Fig. 13.13: *Comportamiento de Cv en función de la temperatura para sólidos monoatómicos. La línea continua es la predicha por la Ec. 13.51*

Existe un mecanismo adicional de almacenar energía y ésta proviene de la contribución electrónica que es importante a muy bajas temperaturas. Esta se conoce como la contribución electrónica (del metal) a la capacidad calorífica. Esta contribución, cuando está presente genera un término adicional a C_V que debe considerarse. Esta contribución $C_{v,elect}$ = ***b***.T, donde ***b*** es una constante característica del material.

Esta contribución determina que C_v = a.T^3 + ***b***.T y la entropía en ese límite de bajas temperaturas toma la forma S = 1/3.C_v + 1/2$C_{v,elect}$. Cuando está ausente, debe considerarse solamente la contribución vibracional en ese límite.

13.6.7 Cálculo de entropías "*absolutas*" en algunos sistemas simples

Ejemplo 1:

En el estudio termodinámico de N_2 se ha obtenido la siguiente información a

partir de datos térmicos

$S(T_t) = \int_0^{T_t} \frac{C_p}{T} dT$ = 27,2 J/K mol, T_{trans} = 35,61 K, ΔH_t = 0,229 kJ/mol

ΔS_t= 6,431 J.K^{-1}.mol^{-1}

$S(T_f) - S(T_t) = \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$ = 23,4 J/K mol, T_{fus} = 63,14 K, ΔH_f = 0,721 kJ/mol

ΔS_f = 11,419 J.K^{-1}.mol^{-1}

$S(T_e) - S(T_f) = \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p}{T} dT$ = 11,4 J/K mol, T_{eb} = 77,32 K, ΔH_v = 5,58 kJ/mol

ΔS_e = 72,168 J.K^{-1}.mol^{-1}

a.- ¿Cuál es la entropía del N_2 líquido a 77.32 K y 1 atm?

Esta es la suma de las entropías calculadas previamente

$$S(T_e)/J.K^{-1}mol^{-1} = \int_0^{35,61} \frac{C_p}{T} dT + \frac{0,229}{35,61} + \int_{35,61}^{63,14} \frac{C_p}{T} dT + \frac{0,721}{63,14} + \int_{63,14}^{77,32} \frac{C_p}{T} dT$$

$S(T_e)$ = 27,21 + 6,431 + 23,4 + 11,419 + 11,4 = 79,85 J.K^{-1}.mol^{-1}

b.- ¿Cuál es la entropía del N_2 vapor a 77,32 y 1 atm de presión?

$S(T_e)$ = 152,02 J.K^{-1}.mol^{-1}

Este valor no corresponde al del estado estándar. Esta entropía debe ser corregida a este estado.

Ejemplo 2:

Se ha determinado la C_p (en J/K mol) del Pb(s) entre 10 y 298 K. Los resultados obtenidos son los siguientes:

T/K	0	10	15	20	25	30	50	70	100	150	200	250	298
$C_p^{\varnothing}$	0	2,8	7,0	10,8	14,1	16,5	21,5	23,3	24,5	25,3	25,8	26,2	26,6

Calcule la $S^{\varnothing}$ del Pb a 298 K. Para la integración por debajo de 10 K emplee la ecuación de Debye a bajas temperaturas para C_v.

El comportamiento de la capacidad calorífica vs T se muestra en la Fig. 13.14.

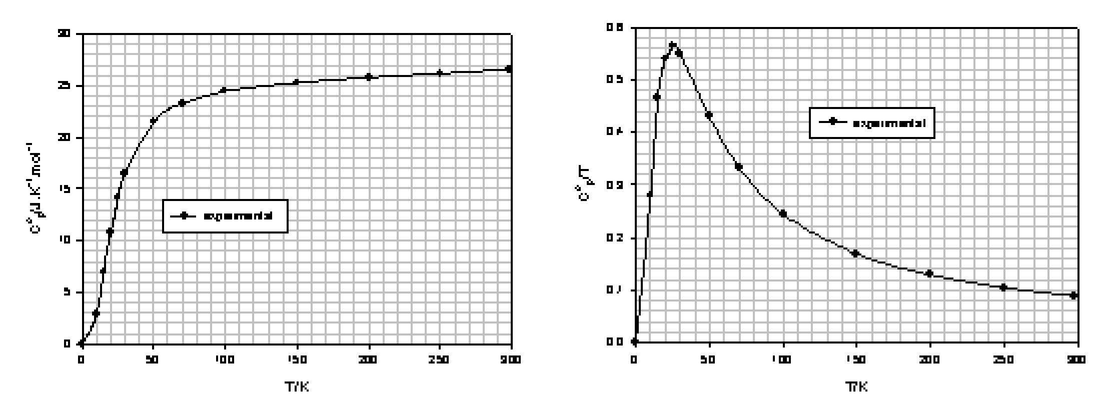


Fig. 13.14: *Comportamiento de C_p y C_p/T experimental en Pb como función de la temperatura.*

Para calcular la entropía, primero debemos evaluar los valores de C_p/T a cada temperatura

T/K	0	10	15	20	25	30	50	70	100	150	200	250	298
$C_p^{\varnothing}/T$	0	0,28	0,47	0,54	0,564	0,55	0,43	0,33	0,245	0,169	0,13	0,104	0,089

Este es un ejemplo que puede resolverse empleando el método aproximado de Simpson para resolver integrales numéricamente. Si se divide la región de integración en un número par de intervalos equiespaciados de longitud h, y se leen las ordenadas correspondientes a los valores de las abscisas, y se agrupan según una tabla de pares (x0, y0), (x1, y1), … (xn, yn), donde n es el número de lecturas equiespaciadas (el número mínimo es 3), entonces, y se agrupan los valores de ordenadas de la siguiente forma:

$E = y_0+y_n$, suma de los extremos del intervalo,

$I = y_1+y_3+\ldots+y_{n-1}$, suma de los valores de abscisas con n impar,

$P = y_2+y_4+..+y_{n-2}$, suma de los valores de abscisas con n par.

El área comprendida en el intervalo (x_0,yn) vale $A=(h/3).(E+4I+2P)$.

La entropía a 10 K viene dada directamente por la integración de la ecuación empleando la ecuación de Debye para las capacidades caloríficas a bajas temperaturas ($C_p \approx C_v$ a T<20 K).

$S^{\varnothing}(10\ K) = 1/3\ C_p(10K) = 0{,}903\ J.K^{-1}mol^{-1}$ (aproximación de Debye)

En general, empleando todos los valores de la tabla en ese intervalo

T/K	10	15	20	25	30
$C_p^{\varnothing}/T$	0,28	0,47	0,54	0,564	0,55

E = 0,28+0,55 = 0,83 $J.K^{-2}mol^{-1}$

I = 0,47+0,564 = 1,03 $J.K^{-2}mol^{-1}$

P = 0,54 $J.K^{-2}mol^{-1}$

H = 5.K

$S^{\varnothing}$ (30K) = $S^{\varnothing}$(10 K) + (5/3).[0,83+4x1,03+2x0,54] = 0,903 + 10,05 = 10,953 $J.K^{-1}mol^{-1}$

Este procedimiento se puede aplicar sistemáticamente para evaluar la entropía a todas las temperaturas.

Así, a 298 K (aproximando esta temperatura a 300 K para usar el método numérico, con h = 50 K)

T/K	0	50	100	150	200	250	298≈300
$C_p^{\varnothing}/T$	0	0,43	0,245	0,169	0,13	0,104	0,089

E = 0+0,089;

I = 0,43+0,169+0,104= 0,703

P = 0,245+0,104 = 0,349

$$S^{\Theta}(298\,K) = \frac{50}{3} \times (0.089 + 4 \times 0{,}703 + 2 \times 0{,}349) \quad 60\,J.K^{-1}mol^{-1}$$

El valor de tabla para esta propiedad es 64,81 $J.K^{-1}mol^{-1}$.

Ejemplo 3:

Se ha medido la capacidad calorífica molar $C_{p,m}$ (en J/K mol) de la sal $K_4Fe(CN)_6$. Los datos obtenidos son:

T/K	0	10	20	30	40	50	60	90	100
C_p	0	2,09	14,43	34,44	62,55	87,03	111	165,3	179,6
T/K	150	160	170	180	190	200	120	130	140
C_p	237,6	247,3	256,5	265,1	273	280,3	205	216,6	227,3

Con la ayuda de las Figs. 13.15 y 13.16 es posible calcular la entropía de esta sal a 200 K?

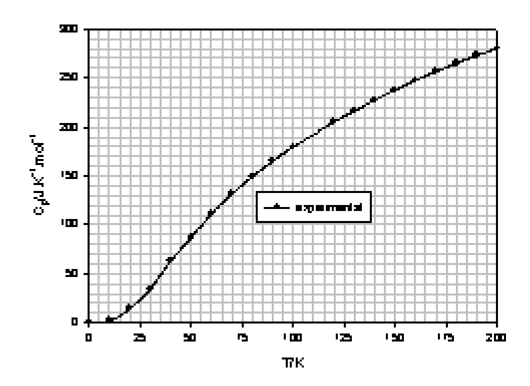


Fig. 13.15: *Dependencia de C_p vs T para la sal de $K_4Fe(CN)_6$*

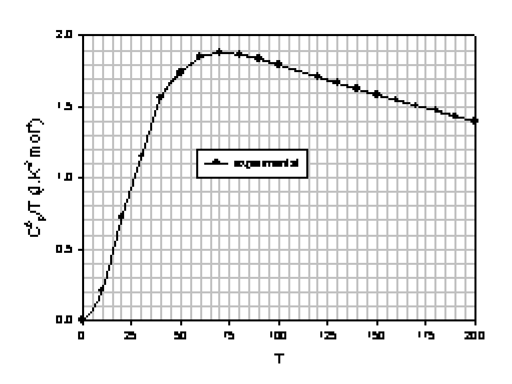


Fig. 13.16: *Dependencia de C_p/Tvs T para la sal de $K_4Fe(CN)_6$.*

En estos gráficos, el área bajo la curva define la entropía a cada temperatura. Empleando el método de Simpson con las ordenadas leídas cada 25 K entre 0 y 200 K:

E = 1,5 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, P≈1,75+1,8+1,58 = 5,13 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, I≈ 1,15+1,9+1,71+1,51= 6,27 $J.K^{-1}.mol^{-1}$,

Luego, el área bajo la curva, que representa el valor de la entropía es

$$S^{\Theta}(200K) = \frac{25}{3} \times (1{,}5 + 2\times 5{,}13 + 4\times 6{,}27) = 307\ \mathrm{J.K^{-1}mol^{-1}}\ ,$$

Ejemplo 4:

Se ha estudiado la dependencia de la C_p del NF_3 desde 12,85 K hasta 140 K. Los datos experimentales se presentan en la siguiente tabla.

T/K	12,95	15	20	25	30	35	40	45	55
C_p	2,154	3,077	5,031	6,72	8,1	9,193	10,12	10,99	11,95

T/K	58,41	60	65	70	80	75	85	90	95
C_p	16,62	16,53	16,62	17,27	17,07	17,17	16,98	16,9	16,82

T/K	100	105	110	115	120	125	130	135	140
C_p	16,75	16,71	16,69	16,7	16,74	16,81	16,93	17,08	17,26

Se conoce que los cambios de entalpía en los distintos cambios de fase son:

Cambio de fase	T/K	$\Delta H_m^{\varnothing}$/Kcal mol^{-1}
transición cristalina	56,62	381,8
fusión	66,37	95,1
ebullición	144,15	2769,0

C_v se puede evaluar mediante la ecuación de Debye $C_v = (48/5).R.\pi^4.(T/\theta)^3$ a bajas temperaturas. La temperatura característica de Debye θ para este sólido vale 120,8 K. Con ayuda de las Fig. 13.17 y 13.18 se puede evaluar la entropía absoluta del NF_3 a cualquier temperatura, por ejemplo, T = 140 K. La Fig. 13.18 indica las expresiones matemáticas de ajuste de C_p/T y la ecuación de Debye.

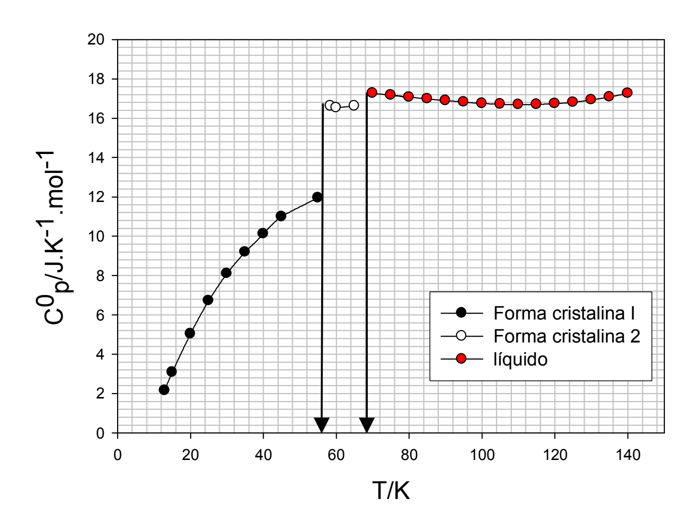


Fig. 13.17: *C_p del NF_3 vs T*

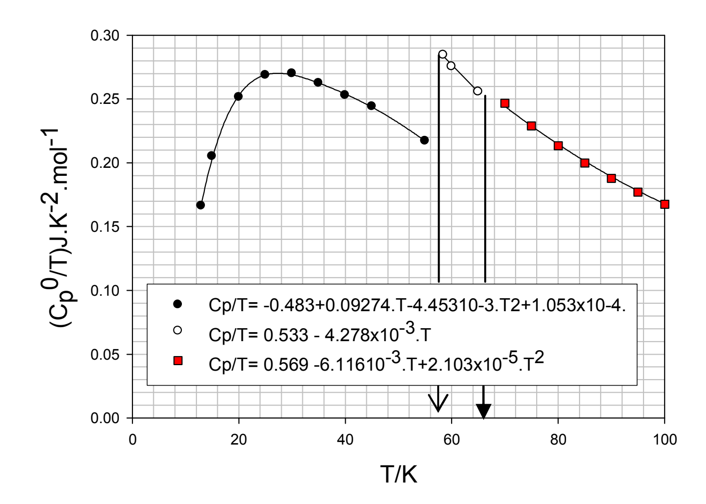


Fig. 13.18: *C_p/T del NF_3 vs T*

Los aumentos de entropía para NF_3 en las distintas regiones, estarán dados por los siguientes valores (aproximados)

0 → 13 K	3,23	56,64 → 66,37 K	11,0
13 → 56,62 K	44,73	66,37 → 114,15 K	54,94
fusión a 56,64 K	26,74	Vaporización a 114,15	80,40

La entropía "absoluta" de esta sustancia en fase vapor a 114,15 K vale la suma de los valores indicados en la tabla: $S^{\Theta} \approx 227{,}2\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Este valor de entropía debe ser corregido al estado estándar de gas ideal, empleando el procedimiento general ya indicado con anterioridad. El valor estimado para la corrección es del orden de 0,4 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, lo que permite obtener el resultado final corregido a dicho estado (227,6 $J.K^{-1}.mol^{-1}$).

El valor de la entropía en general se determina a partir de datos espectroscópicos. Para esta sustancia se ha reportado el valor de

228,5 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

13.7 Evaluación de constantes de equilibrio a partir del tercer principio de la termodinámica

Hemos visto que $\Delta_r G^{\varnothing} = - RT \ln K_a = \Delta_r H^{\varnothing} - T.\Delta_r S^{\varnothing}$,

Un problema clásico de la termodinámica del equilibrio es la estimación de constantes de equilibrio empleando únicamente magnitudes térmicas, como entalpías de formación, capacidades caloríficas y entalpías de cambio de fase.

En el caso de una reacción química genérica, la información que se requiere es la que se indica a continuación

$$\alpha A \quad + \quad \beta B \longrightarrow \quad \gamma C \quad + \quad \delta D$$

Entalpías de formación	$\Delta_f H_{mA}^{\varnothing}$	$\Delta_f H_{mB}^{\varnothing}$	$\Delta_f H_{mC}^{\varnothing}$	$\Delta_f H_{mD}^{\varnothing}$
Entropías	$S_{mA}^{\varnothing}$	$S_{mB}^{\varnothing}$	$S_{mC}^{\varnothing}$	$S_{mD}^{\varnothing}$

Con esta información es posible evaluar $\Delta_r G^{\varnothing}$ de la siguiente forma:

$$\Delta_r H_m^{\Theta} = \sum_k \nu_k \ \Delta_f H_{m,k}^{\Theta} = \gamma.\Delta_f H_{m,c}^{\Theta} + \delta.\Delta_f H_{m,D}^{\Theta} - \alpha.\Delta_f H_{m,A}^{\Theta} - \beta.\Delta_f H_{m,B}^{\Theta}$$

$$\Delta_r S_m^{\Theta} = \sum_k \nu_k\ S_{m,k}^{\Theta} = \gamma.\ S_{m,c}^{\Theta} + \delta.\ S_{m,D}^{\Theta} - \alpha.\ S_{m,A}^{\Theta} - \beta.\ S_{m,B}^{\Theta}$$

Sobre la base del tercer principio es posible conocer las entropías de los compuestos y elementos a la temperatura de trabajo y en estos sistemas en el estado estándar.

En consecuencia, la entropía $S_{mk}^{\varnothing}$ de un constituyente k-ésimo se calcula considerando que la entropía en el 0 K vale cero si se cumple que esta sustancia es un cristal perfectamente ordenado, estable y con un único modo de acomodar las partículas en el retículo cristalino (W = 1 y de acuerdo a la ecuación fundamental de Boltzmann, S = k.lnW = 0 si se cumplen estas condiciones). El valor de tablas puede estar corregido por la entropía residual.

Por lo tanto, si la sustancia k-ésima es un gas a la temperatura de trabajo T y se encuentra en su estado estándar, la diferencia de entropía entre el 0 K y T, se suele denominar la entropía absoluta. Considerando estos hechos, la entropía queda por las ecuaciones 13.44 o 13.45:

$$S_m(T,g) = \int_0^{T_f} C_{p,m}^{\Theta}(T,s)\frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{m.\,fusión}^{\Theta}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} C_{p,m}^{\Theta}(T,l)\frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{m,vaporización}^{\Theta}}{T_f} + \int_{T_e}^{T}(T,g)\frac{dT}{T}$$

Analizaremos algunos ejemplos de estimación de la constante de equilibrio o el $\Delta_r G_m^{\varnothing}$.

Ejemplo 1:

Consideremos el siguiente proceso, consistente en la formación de gas de agua y para el cual se cuenta con la siguiente información:

	$CO_2(g)$ +	$H_2(g)$	$\rightleftarrows$	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$
$S^{\varnothing}_{298}$ / cal.K^{-1}.mol^{-1}	51,07	31,23		47,32	45,17
$\Delta_f H^{\varnothing}$/ kcal.mol^{-1}	-94,052	----		-26,416	-57,80

Con esta información puede evaluarse el $\Delta_r G^{\varnothing}_{298}$. Si el tercer principio es aplicable a estos sistemas, entonces el valor calculado debe ser comparable al valor experimental, medido a partir del conocimiento de la posición del equilibrio.

En este caso, el valor calculado resulta $\Delta_r G^{\varnothing}$ = -7,2 kcal.mol^{-1}. El valor experimental puede obtenerse a partir de medidas de la posición del equilibrio,

pero en este sistema esto es solamente posible a temperaturas elevadas y muy superiores a la ambiente.

Así, se ha medido la constante de equilibrio a 959 y 1259 K, siendo los valores obtenidos 0,534 y 1,571 respectivamente.

También para estas sustancias se conoce que

$$\Delta C_p^{\varnothing} / \text{cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 1,81 - 8.9x10^{-3}.T + 0.36x10^{-6}\ T^3$$

Luego de la ecuación de Kirchhoff,

$$\Delta_r H^{\varnothing} / \text{kcal.mol}^{-1} = C_1 + 1,81.T - 4.45x10^{-3}.T^2 + 0.12x10^{-6}\ T^2$$

De la integración de la ecuación de Van't Hoff,

$$\ln Kp(T) = C - C1/RT + 0,91.\ln T - 2,24x10^{-3}.T + 3x10^{-8}.T^2$$

Con los datos de las constantes de equilibrio, se obtienen para C = 0,27 y para C_1 = 10,10 kcal.mol^{-1}

Esta ecuación, extrapolada a 298 K y 1 atm, permite obtener

$$\Delta_r G^{\varnothing}_{298} = -8,8\ \text{kcal.mol}^{-1}.$$

Si se consideran las dificultades asociadas con esta medida y el intervalo de temperatura empleado en esta extrapolación, puede considerarse que la estimación es menor al 20%, con la ventaja que no fue necesario realizar la determinación experimental.

Ejemplo 2:

Para la reacción a 298 K

$$Pb(s) + Br_2(l) \rightarrow PbBr_2(s)$$

	Pb(s)	Br_2(l)	$PbBr_2$(s)
$S^{\varnothing}_{298}$ / cal.K^{-1}.mol^{-1}	36,8	11,5	38,6
$\Delta_f H^{\varnothing}$/ kcal.mol^{-1}	----	----	-66

El valor estimado de $\Delta_r G^{\varnothing}_{298}$ = -61,92 kcal.mol^{-1}, mientras que el valor experimental (a partir de medidas de FEM de pilas) es -62,0 kcal.mol^{-1}.

Ejemplo 3:

Consideremos el proceso

$$Ag(s) + ½\ Hg_2Cl_2 \rightarrow AgCl(s) + Hg(l)$$

	Ag(s)	Hg_2Cl_2	AgCl(s)	Hg(l)
$S^{\varnothing}_{298}$ / J.K^{-1}.mol^{-1}	42,7	197	96,2	77,4

De estos valores, el aumento de entropía calculado según el tercer principio

resulta ser igual a $\Delta S^{\varnothing}_{298}$ / $J.K^{-1}.mol^{-1}$ = 32,6. La medida experimental de este aumento es posible a partir de medidas de FEM de pilas a distintas temperaturas. El valor experimental es 32,6 $J.K^{-1}mol^{-1}$, en excelente concordancia con el estimado.

En consecuencia, es posible observar que el tercer principio es una herramienta adecuada para estimar constantes de equilibrios a partir de la estimación del $\Delta_r G^{\varnothing}$.

13.7 Constante de equilibrio en fase líquida

La constante de equilibrio en fase líquida se escribe en términos de las actividades. En consecuencia, vale

$$K_a(T,p) = \Pi_I (a_i)^{\upsilon i}$$

Donde $\Delta G^{\varnothing}_m = \Sigma_I \upsilon_I \mu_I^{\varnothing} = - RT. \ln K_a(T,p)$

En estos sistemas, es importante tener en cuenta el estado estándar es el correspondiente a cada tipo de los ya elegidos. Así para el solvente se toma el estado de referencia solvente (solvente puro), para el soluto la Ley de Henry, etc.

En el caso de reacciones en que participen gases, líquidos y solutos deberá cuidarse que el potencial químico estándar sea el correspondiente a cada uno.

Sin embargo existe una diferencia sustancial entre las reacciones en fase gaseosa y en fases condensadas. La constante de equilibrio termodinámica Ka reacciona al cambio de la presión, pues ahora, en el caso de líquidos, la presión de vapor (p*) o la constante de Henry variarán con la presión total P sobre la fase condensada de acuerdo a la expresión $(\partial \ln p^*/\partial P)_T = V_{mL}/RT$. En consecuencia, puede demostrarse que

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\Theta}}{RT} \qquad \textbf{13.53}$$

Con $\Delta V^{\Theta} = \sum_k \nu_k \overline{V}_k$. En general este término es muy pequeño, es decir $\frac{\Delta V^{\Theta}}{RT} << 1$. Solamente frente a cambios importantes de la presión se hará necesario trabajar con la Ec. 13.53.

13.8 Equilibrio químico en sistemas heterogéneos

Consideremos el proceso heterogéneo

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

La constante de equilibrio K_a estará definida en términos de las actividades de las distintas especies.

$$K_a = \frac{a_{CaO(s)} a_{CO2}}{a_{CaCO3}} \qquad \textbf{13.54}$$

Para analizar el comportamiento de esta relación y qué factores influyen en la constante, estudiaremos el proceso considerando la posibilidad de establecer un equilibrio homogéneo con las especies sublimadas. El balance final no depende de esta consideración por ser K_a proporcional al aumento de la energía libre estándar a la temperatura de trabajo.

$$\begin{array}{ccccccc} CaCO3(s) & \rightarrow & CaO(s) & + & CO_2(g) & & \Delta_r H^{\varnothing} \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & & & \\ CaCO3(g) & \rightarrow & CaO(g) & + & CO_2(g) & & \Delta_r H(g)^{\varnothing} \\ \pi_1 & & \pi_2 & & p_{CO_2} & & \end{array}$$

Siendo (por simplicidad en la notación) π_1 y π_2 las presiones de sublimación de estas especies y p_{CO2} la presión del gas generado en la reacción heterogénea. $\Delta_r H^{\varnothing}$ corresponde al cambio de entalpía en la reacción heterogénea y $\Delta_r H(g)^{\varnothing}$ indica el cambio de entalpía con todas las especies en fase gaseosa.

Admitiendo por simplicidad comportamiento ideal, entonces la reacción homogénea puede ser tratada como en las situaciones previas:

$$K_p = \frac{\pi_2}{\pi_1} \frac{p_{CO2}}{p^{\Theta}} \qquad \textbf{13.55}$$

Como la temperatura es constante, las presiones de sublimación deben ser constantes y éstas pueden ser evaluadas a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Reordenando esta ecuación, es posible definir una constante de equilibrio heterogénea K_h.

$$K_h = K_p \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{p_{CO2}}{p^{\Theta}} \qquad \textbf{13.56}$$

Esta expresión indica que midiendo la presión de CO_2 generado como función de la temperatura permitirá obtener parámetros termodinámicos asociados a esta reacción, en particular la entalpía de reacción. *La pregunta que debe contestarse es la siguiente: ¿a qué proceso debe asignársele esta entalpía de reacción?*

Para ello tomemos el logaritmo a K_p y derivemos éste y los sumandos de la igualdad con respecto a T. Donde corresponda se aplicarán las ecuaciones de van't Hoff y de Clausius- Clapeyron.

$$\ln K_p = \ln \pi_2 + \ln\left(\frac{p_{CO2}}{p^{\Theta}}\right) - \ln \pi_1$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^{\Theta}_{m,g}}{RT^2} = \frac{\partial \ln \pi_2}{\partial T} + \frac{\partial \ln\left(\frac{p_{CO2}}{p^{\Theta}}\right)}{\partial T} - \frac{\partial \ln \pi_1}{\partial T}$$

Además, por Clausius-Clapeyron

$$\frac{\partial \ln \pi_1}{\partial T} = \frac{\Delta_S H^{\Theta}_{m,1}}{RT^2} \quad y \quad \frac{\partial \ln \pi_2}{\partial T} = \frac{\Delta_S H^{\Theta}_{m,2}}{RT^2}$$

En estas expresiones, $\Delta_S H^{\Theta}_{m,1}\ y\ \Delta_S H^{\Theta}_{m,2}$ son las entalpías de sublimación de $CaCO_3(s)$ y de $CaO(s)$, respectivamente y $\Delta_r H^{\Theta}_{m,g}$ es la entalpía de la reacción química con todas las especies en fase gaseosa. Los distintos cambios de entalpías indicados en las tres ecuaciones son las siguientes:

$$\Delta_r H^{\Theta}_{m,g} = H^{\Theta}_{m,CaO(g)} + H^{\Theta}_{m,CO_2(g)} - H^{\Theta}_{m,CaCO_3(g)}$$

$$\Delta_r H^{\Theta}_{m,1} = H^{\Theta}_{m,CaO_3(g)} - H^{\Theta}_{m,CaCO_3(s)}$$

$$\Delta_r H^{\Theta}_{m,2} = H^{\Theta}_{m,CaO(g)} - H^{\Theta}_{m,CaO(s)}$$

Reordenando,

$$\frac{\partial \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^{\Theta}}\right)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^{\Theta}_{m.g} + \Delta_S H^{\Theta}_1 - \Delta_S H^{\Theta}_2}{RT^2}$$

La suma de las entalpias en esta ecuación toma la siguiente forma:

$[H^{\varnothing}_{CaO(g)} + H^{\varnothing}_{CO2(g)} - H^{\varnothing}_{CaCO3(g)} + H^{\varnothing}_{CaCO3(g)} - H^{\varnothing}_{CaCO3(s)} - H^{\varnothing}_{CaO(g)} + H^{\varnothing}_{CaO(s)}]$

El resultado de esta suma es la entalpía de reacción del proceso heterogéneo

$$\Delta_r H^{\Theta}_{m,h} = H^{\Theta}_{m,CaO(s)} + H^{\Theta}_{m,CO_2} - H^{\Theta}_{m,CaO_3(s)}$$

En consecuencia:

$$\frac{\partial \ln\left(\frac{p_{CO2}}{p^{\Theta}}\right)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^{\Theta}_{m,h}}{RT^2} \qquad \textbf{13.57}$$

Por lo tanto, la medida de la presión de CO_2(g) generado en esta reacción a distintas temperaturas permite evaluar, en forma directa, la entalpía de la reacción heterogénea. Por este motivo, $p_{CO2}/p^{\varnothing}$ es en este proceso una constante de equilibrio para la descomposición del $CaCO_3$(s).

La Fig. 13.19 permite analizar cómo evoluciona la presión de CO_2(g) cuando se pone en contacto con CaO(s). A la izquierda se muestra la evolución de la presión de equilibrio con la temperatura, mientras que a la derecha se describe el cambio de presión con extensión de la reacción. Mientras que la presión de CO_2 sea menor que la de equilibrio, el número de grados de libertad es 2 y esto implica que a la temperatura elegida, la presión del gas se incrementa en forma regular. Al alcanzarse el valor de equilibrio, la formación de la fase $CaCO_3$(s) determina que el número de grados de libertad se reduzca a uno, y por la tanto la presión de CO_2 se hace constante. Frente al ingreso de CO_2, la presión no se modifica pero cambia la cantidad de moles de CaO que disminuye a favor de la formación de CaCO3(s), hasta que todo el CaO(s) reaccionó. El sistema se vuelve bivariante y la presión se incrementa en forma regular sobre la fase sólida resultante. En consecuencia, en el diagrama P-T, por debajo de la curva de equilibrio de fases, coexistan el CaO(s) y el reactivo gaseoso, mientras que por encima de ella coexisten el CaCO3(s) y el CO_2(g).

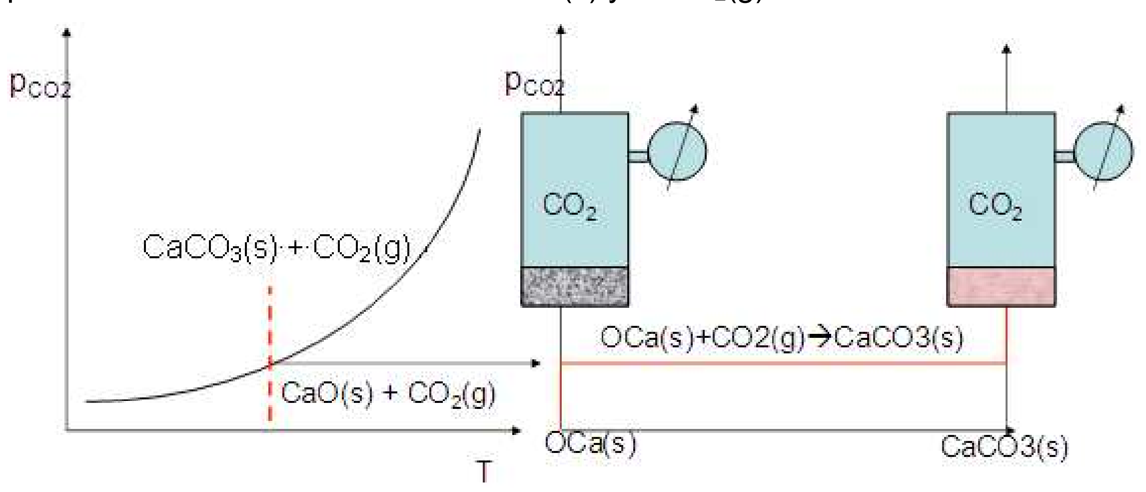


Fig. 13.19: *Comportamiento de la presión de descomposición del $CaCO_3$ vs T.*

13.8.1 Ejercicios de aplicación

Ejemplo 1: En el intervalo de temperatura de 450 a 715 K, los valores de la presión de equilibrio de H_2(g) sobre αU(s) y βUH_3(s) puede representarse mediante

$$\ln \frac{p_{H_2(g)}}{p^{\Theta}} = 69{,}32 - 14{,}64\,10^3 \frac{1}{\mathrm{T}} - 5{,}65 \ln \mathrm{T}\ ,$$

La presión está en Pa y T en K. Encontrar una expresión de la entalpía estándar de formación del βUH_3(s) como función de T y a partir de ella calcule ΔC_p.

Para este sistema, la presión de hidrógeno sobre las fases sólidas es la constante de equilibrio heterogénea. Luego, para la reacción $\beta UH_3(s) \rightarrow \alpha U(s) + 3/2\ H_2(g)$, la constante de equilibrio heterogéneo estará dada por $K_h = [p_{H2}/p^{\varnothing}]^{3/2}$. Luego,

$$\frac{\partial \ln K_h}{\partial T} = \frac{3}{2}\frac{\partial \ln {p_{H_2}}/{p^{\circ}}}{\partial T} = \frac{\Delta_r H_m^{\circ}}{RT^2}$$

$$\frac{\Delta_r H_m^{\circ}}{RT^2} = \frac{3}{2}\left(\frac{14{,}64\times 10^3}{T^2} - 5{,}65\frac{1}{T}\right) \Rightarrow \frac{\Delta_r H_m^{\circ}}{R} = 21{,}96\times 10^3 - 8.475\times T$$

Derivando respecto de la temperatura se obtiene ΔC_p = -8,475xR.

Ejemplo 2: En el intervalo de temperatura de 350 a 470 K el aumento de entalpía estándar para la disociación de $CaCl_2.NH_3$(s) en NH_3(g) y $CaCl_2$(s) es constante e igual a 78,15 kJ/mol. La presión de disociación de equilibrio del NH_3(g) es de 12,8 torr a 400 K. Hallar una expresión para la función energía libre estándar de Gibbs como función de T.

Al igual que en el caso anterior, la constante de equilibrio heterogénea $K_h = p_{NH3}$. Como

$$\Delta_r G^{\varnothing} = -\ RT.\ln K_h = \Delta_r H^{\varnothing} - T.\ \Delta_r S^{\varnothing}$$

De esta expresión se obtiene el aumento de entropía a partir de la información a 400 K. Como la entalpía de reacción es constante, entonces $\Delta C_p^{\varnothing} = 0$, y $\Delta_r S^{\varnothing}$ debe ser constante. Finalmente, $\Delta_r G^{\varnothing}$ = -13,6 kJ.mol^{-1} y $\Delta_r S^{\varnothing}$ = 239,4 J.K^{-1}mol^{-1}.

De aquí

$$\Delta_r G^{\varnothing}/\text{kJ.mol}^{-1} = -RT \ln K_h = 78{,}15 - 0{,}2394xT$$

13.8.2 Ejemplo de una reacción que involucra especies con distintos estados estándares y fases

Considere la reacción de generación de urea ($CO(NH_2)_2$ en solución acuosa.

$$CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2\,(m) + H_2O(l)$$

$\Delta_f G^{\varnothing}/\text{kcal.mol}^{-1}$ -94,260 -3,976 - 56,690 -48,720

En el equilibrio, $\Delta_r G = 0$ $\mu_{CO2(g)} + 2\mu_{NH3(g)} = \mu_{CO(NH2)2} + \mu_{H2O(l)}$

Los potenciales químicos de las distintas especies se expresarán de la siguiente forma

Expresión del potencial químico	Estado de referencia	Estado Estándar
$\mu_{CO2(g)} = \mu^{\varnothing}_{CO2(g)} + RT \ln (f_{CO2(g)}/p^{\varnothing})$	lím $_{P\to 0}\ \gamma \to 1$	$p^{\varnothing} = 1$ atm
$\mu_{NH3(g)} = \mu^{\varnothing}_{NH3(g)} + RT \ln (f_{NH3(g)}/p^{\varnothing})$	lím $_{P\to 0}\ \gamma \to 1$	$p^{\varnothing} = 1$ atm
$\mu_{H2O} = \mu^{*}_{H2O} + RT \ln (a_{H2O})$	lím$_{x\to 1}\ \gamma \to 1$	$p_v(p^{\varnothing}) \geq p^*$
$\mu_{CO(NH2)2} = \mu^{\dagger}_{CO(NH2)2} + RT \ln (a_{CO(NH2)2})$	lím$_{x\to 0}\ \gamma \to 1$, K_H	$m^{\varnothing} = 1$ molal

Luego, $\Delta_r G^{\varnothing} = \mu^{\dagger}_{CO(NH2)2} + \mu^{*}_{H2O} - \mu^{\varnothing}_{CO2(g)} - 2\mu^{\varnothing}_{NH3(g)}$

La constante de equilibrio se expresa como $K_a = \dfrac{a_{CO(NH_2)_2}\, a_{H_2O}}{\left(\dfrac{f_{CO_2(g)}}{p^{\Theta}}\right)\left(\dfrac{f_{NH_3(g)}}{p^{\Theta}}\right)^2}$

Si la solución es diluida, y las presiones son relativamente bajas, de manera que $f \cong p$, esta ecuación puede rescribirse

$$K_a = \frac{m_{CO(NH_2)_2}\, x_{H_2O}}{\left(\dfrac{p_{CO_2(g)}}{p^{\Theta}}\right)\left(\dfrac{p_{NH_3(g)}}{p^{\Theta}}\right)^2}$$

Donde puede suponerse en forma adicional que $x_{H2O} \sim 1$.

Finalmente a 298,16 K, tendremos que $-RT.\ln K_a = -3200\ \text{cal.mol}^{-1} = -13.4\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

13.9 Energía libre de formación de sustancias

Se define como energía libre de formación estándar $\Delta_f G^{\varnothing}$ al aumento de energía libre que se mide en la formación de una sustancia a partir de sus elementos en sus estados estándares.

De manera similar a la empleada en la evaluación de entalpías de reacción a partir del conocimiento de las entalpías de formación estándares, la energía libre de cualquier proceso puede calcularse empleando los valores de las $\Delta_f G_k^{\varnothing}$ cada una de las sustancias, y a partir de la estequiometría de la reacción:

$$\Delta_f G^{\varnothing} = \sum_k \upsilon_k . \Delta_f G_k^{\varnothing} \qquad \mathbf{13.58}$$

donde se tiene en cuenta cada coeficiente estequiométrico de cada especie. Las energías libres de formación de los elementos se toman iguales a cero.

Para la reacción a 298 K

	$CO(g)$	+	½ $O_2(g)$	→	$CO_2(g)$
$\Delta_f G_k^{\varnothing}$ / kJ.mol^{-1}	-137,2		0		-394,4

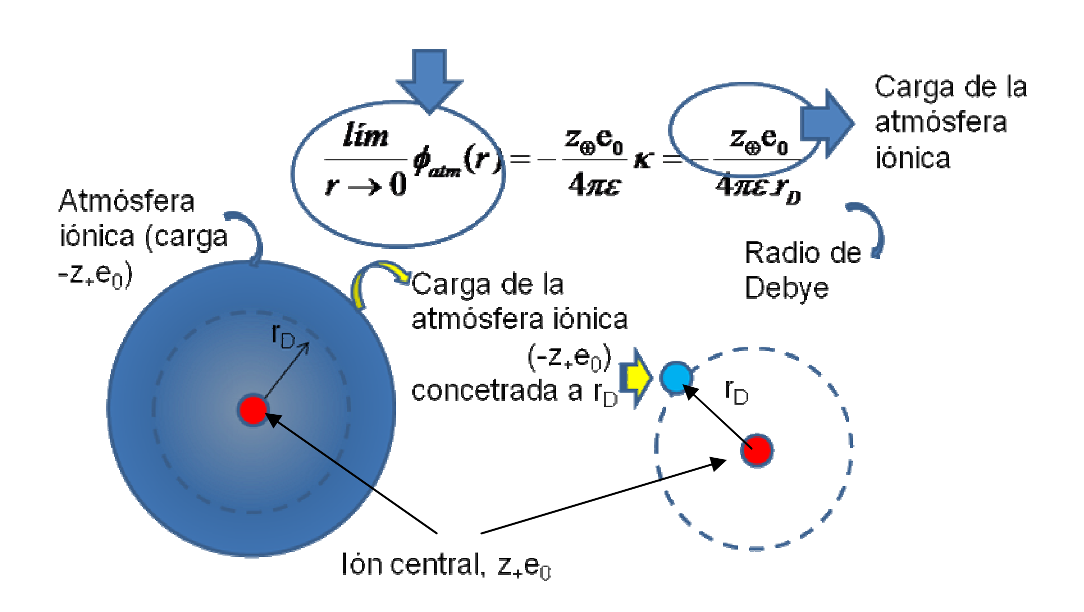
Luego, $\Delta_r G^{\varnothing}$ = -394,4 -(-137,2+0)= -257,2 kJ.mol^{-1}

CAPÍTULO 14

SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL



Capítulo 14

Termodinámica de electrolitos - Electroquímica de equilibrio. Propiedades termodinámicas de iones en solución.

14.1 Iones en solución

El comportamiento termodinámico de las soluciones de electrolitos presenta algunas diferencias que son interesantes remarcar cuando se las compara con las soluciones de no electrolitos. Entre ellas:

- ✓ Las propiedades coligativas de estas soluciones, a igualdad de concentraciones entre soluciones de cada uno de estos dos grupos de sustancias presenta diferencias importantes en el valor de los cambios observados.
- ✓ La presión osmótica de soluciones de NaCl de concentraciones del orden de 10^{-3} M son casi el doble de las de soluciones de un no electrolito de igual concentración. En el caso de soluciones de $BaCl_2$ de igual concentración, éstas difieren en casi el triple.
- ✓ Los pesos moleculares calculados a partir de estas propiedades son en consecuencia menores que los que surgen de su fórmula química. Por ejemplo, en el caso de NaCl, es del orden de la mitad, es decir $\approx$ 29 g/mol.
- ✓ Los volúmenes molares parciales de un electrolito pueden ser negativos, lo que evidencia el papel que deben jugar las fuerzas de intermoleculares en la estructura de las soluciones.
- ✓ Las soluciones de electrolitos son conductoras de la corriente eléctrica, y durante la electrólisis se observan cambios en las concentraciones en las distintas regiones de la celda (cátodo y ánodo) que deben atribuirse a la presencia de partículas cargadas en el seno de la solución y al transporte de estas cargas entre estas regiones.
- ✓ En el estado sólido, la difracción de rayos X muestra que los electrolitos están presentes bajo la forma de iones.

Van't Hoff observó el comportamiento distinto en las propiedades coligativas de las soluciones de electrolitos e introdujo un factor de corrección entre la propiedad coligativa esperada y la observada. Si $(PC)_{NE}$ es la propiedad

coligativa esperable para un no electrolito (NE) en solución y $(PC)_E$ es la observada en la de una solución de un electrolito dado (E), entonces el factor de corrección que se conoce como *factor i de Van't Hoff*, queda definido como

$$(PC)_E = \mathbf{i}.\ (PC)_{NE} \qquad \mathbf{14.1}$$

Este factor cambia con la concentración, Para un electrolito constituido por un anión de carga $A^{-z\ominus}$ y un catión $C^{+z\oplus}$ y cuya fórmula molecular sea $C_{\nu\oplus}A_{\nu\ominus}$, y que al disolverse en la solución genera un número total de iones $\nu = \nu_\oplus + \nu_\ominus$, se observa que el factor **i** $\leq \boldsymbol{\nu}$. A medida que la solución se vuelve más diluida, este factor se acerca al número total de iones presentes en la solución.

S. Arrehnius (1859-1927, Premio Nobel de Química en 1903) fue capaz de interpretar este comportamiento admitiendo que un electrolito se disocia en iones en una extensión que está caracterizada por su grado de disociación α. Así, si se prepara una solución de concentración c_0 de un electrolito $C_{\nu\oplus}A_{\nu\ominus}$, entonces

$$\begin{array}{ccc} C_{\nu\oplus}A_{\nu\ominus} & \rightleftarrows & \nu_\oplus\, C^{+z\oplus} + \ \nu_\ominus\, A^{-z\ominus} \\ c_0\,(1-\alpha) & \nu_\oplus c_0\alpha & \nu_\ominus c_0\alpha \end{array}$$

La concentración total de partículas será

$$c = c_0\,(1-\alpha) + \nu_\oplus c_0\alpha + \nu_\ominus c_0\alpha = c_0[1+(\nu-1)\alpha] \qquad \mathbf{14.2}$$

De esta manera, la propiedad coligativa de una solución de este electrolito, por ejemplo la presión osmótica será $(\pi)_E = c\cdot RT$. Reemplazando,

$$(\pi)_E = [1+(\nu-1)\alpha].c_0.RT \qquad \mathbf{14.3}$$

Identificando como $(\pi)_{NE} = c_0.RT$, se obtiene la siguiente interpretación del factor **i** de Van't Hoff:

$$\mathbf{i} = [1+(\nu-1)\alpha] \qquad \mathbf{14.4}$$

Para una solución de NaCl, donde $\nu = 2$, resulta que **i** $= [1+\alpha]$. En soluciones diluidas, debe esperarse que $\alpha \approx 1$, de donde resulta **i** ≈ 2. Para BaCl2, $\nu = 3$; luego **i =** $[1+2\alpha]$.

La Tabla 14.1 resume los hechos previamente descritos:

Tabla 14.1: *Comparación de propiedades coligativas de soluciones de no electrolitos y electrolitos*

Sustancia	Sacarosa	NaCl	$ZnCl_2$
Concentración	10^{-3} M	10^{-3} M	10^{-3} M
PC*	PC	≈ 2. PC	≈ 3. PC
Peso molecular	M	≈ 58,5/2	≈ M/3

** Cualquier propiedad coligativa (PC=descenso relativo de la presión de vapor, aumento ebulloscópico, descenso crioscópico y presión osmótica)*

Existe sin embargo un aspecto muy importante (no conocido por Arrhenius en su tiempo). Los electrolitos como NaCl ya tienen los iones formados en el cristal y por lo tanto el equilibrio de disociación no existe. Más bien, $\alpha = 1$ para todas las concentraciones y debería esperarse que **i** = ν.

Sin embargo, experimentalmente se conoce que **i** $\leq$ $\boldsymbol{\nu}$**.** Este comportamiento sugiere que las fuerzas de carácter culómbicas deben jugar un papel determinante en el comportamiento de las soluciones de electrolitos, debido a que los iones generan sus propios campos eléctricos son capaces de polarizar al solvente (En el caso de soluciones acuosas, las moléculas de agua poseen su propio momento dipolar, siendo éste un factor importante en las propiedades dieléctricas del medio).

Cualquier teoría que se proponga para interpretar el comportamiento de las soluciones de electrolitos debe contemplar este tipo de interacciones (ión-ión, ión-dipolo, etc.). *Es importante destacar que las interacciones del tipo ión-ión o ión-dipolo se extienden a distancias de varios cientos de radios moleculares (se dice que son interacciones de largo alcance). Este hecho las diferencia de las interacciones de tipo de van der Waals, que son importantes a distancias de pocos radios moleculares***.**

Las interacciones ión-moléculas de solvente son relevantes en la extensión de las entalpías de solvatación de los iones.

Otro factor importante en las soluciones acuosas es el papel que juega en ellas la capacidad de las moléculas de agua para formar enlaces hidrógeno y como

afecta a este tipo de interacción la presencia de campos eléctricos intensos generados por las partículas cargadas (en el entorno del ión).

***Nota histórica**:*

Svante Arrhenius, químico de origen sueco, realizó contribuciones importantes en el campo de la química y se puede incluir entre los fundadores de la Fisicoquímica. En 1884 alcanzó el doctorado sobre la conductividad eléctrica de soluciones de electrolitos e introdujo el concepto de ión. Su trabajo y el concepto de ión, que se acerca al concepto moderno, fue altamente criticado por sus colegas y profesores, razón por la cual fue calificado con la nota más baja permitida en su época. Sus contribuciones fueron aceptadas por personalidades científicas de la época como van't Hoff, Boltzmann entre otros. Sus contribuciones en el campo de la cinética de las reacciones químicas están plasmadas en la reconocida ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad de los procesos químicos, entre otros trabajos fundacionales.

14.2 Aspectos termodinámicos en las soluciones de electrolitos

La presencia de iones en la solución obliga a realizar algunas consideraciones sobre la manera de tratar este tema. Los iones como partículas cargadas en un medio dieléctrico es un problema complejo para un tratamiento completo, a tal grado que se sigue contribuyendo a este campo con herramientas modernas de cálculo y análisis estadísticos.

En las soluciones de electrolitos deberemos tener en cuenta un conjunto mínimo de factores asociados con las fuerzas entre las partículas, la concentración del electrolito y la naturaleza del dieléctrico:

✓ Fuerzas de interacción electrostáticas: La electrostática enseña que las fuerzas electrostáticas entre dos cargas q_1 y q_2 en el vacío comparadas con las fuerzas en un medio dieléctrico de constante dieléctrica $\boldsymbol{\varepsilon}_r$ cumplen con la Ley de Coulomb

$$\mathbf{F} = q_1.q_2\,\check{\mathbf{r}}/(4\pi\varepsilon_0.\varepsilon_r.r^2)$$

Además, la intensidad de campo eléctrico $|E|$ generado por una partícula de carga q_1 queda expresada por la relación: $|E| = \dfrac{q_2\,\check{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\,r^2} = grad(\phi)$**,** donde el

potencial eléctrico (ϕ) satisface la relación general $\phi = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\, r}$.

En estas ecuaciones, ε_0 es la permitividad del vacío = 8,854x10^{-12} $C^2.N^{-1}.m^{-2}$ y ε_r es permitividad relativa o constante dieléctrica del medio.

✓ Naturaleza dieléctrica del medio, entendiendo por esta idea el carácter polar o no polar del mismo. En un medio como el agua a temperatura ambiente, las fuerzas de interacción son unas 80 veces menores para un par de partículas separadas a la distancia r en comparación con las fuerzas que operan en el vacío. Esto se debe a que la constante dieléctrica del medio a 25℃ es 78. Si se compara la intensidad de estas fuerzas en dioxano, las fuerzas son aproximadamente de la mitad de las que se medirían en el vacío, y en comparación con el agua, son unas 40 veces mayores. Esto determina diferencias significativas en las propiedades de la soluciones de iones en medios con constantes dieléctricas tan disímiles.

✓ Diferencia entre moléculas que se asocian por puente de hidrógeno o tienen momento dipolar con aquéllas que no la presentan.

✓ En general existe una correlación entre constante dieléctrica y el momento dipolar de solvente que constituye el medio o soporte dieléctrico para las soluciones de electrolitos. En general, las sustancias que presentan enlaces hidrógenos, como es el caso del H_2O, HF, H_2O_2 se apartan de esta correlación.

✓ Constante dieléctrica de soluciones acuosas versus concentración. Es conocido que la reorientación de las moléculas a un campo eléctrico externo es una medida de su capacidad dieléctrica. A mayor campo eléctrico aplicado menor es la constante dieléctrica, y si la capacidad de reorientación se disminuye considerablemente, el valor de la misma cae pero no se anula, ya que los electrones que la constituyen pueden reaccionar a cambios en el campo eléctrico. En este límite, la constante dieléctrica es del orden del cuadrado del índice de refracción del material. Por otro lado, la incorporación de iones tiende a polarizar el entorno alrededor de cada ión, y esta capacidad de polarizarlo depende tanto del tamaño del ión como de su carga.

En consecuencia, en el entorno de un ión, la constante dieléctrica es del orden del cuadrado del índice de refracción, pero crece rápidamente hasta el valor de

la constante dieléctrica del solvente siempre que se considere una solución suficientemente diluida.

El efecto de la concentración sobre la constante dieléctrica es más importante cuanto mayor sea la concentración de iones en la solución.

Estos efectos se presentan en las Fig. 14.1 y 14.2.

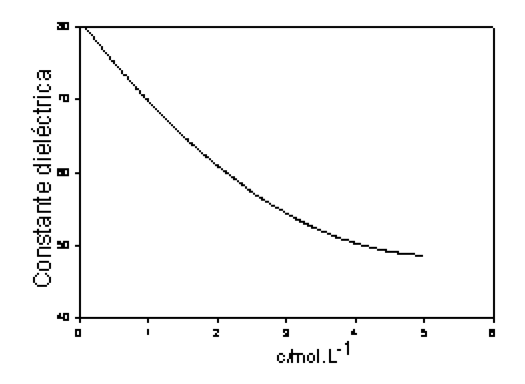


Fig. 14.1: Dependencia de ε_r con la concentración del electrolito a 25°C y 1 atm.

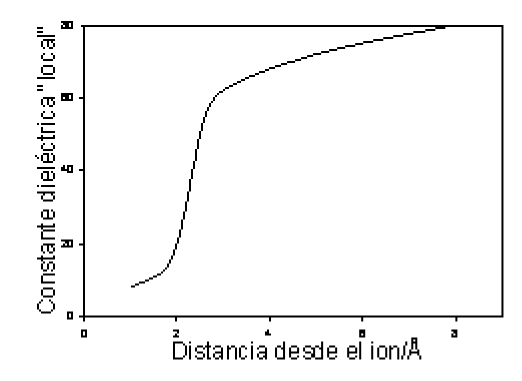


Fig. 14.2: Variación local de la ε_r en el entorno de un ión a 25°C y 1 atm.

Además, como se aprecia en la Tabla 14.2, la constante dieléctrica disminuye con el poder polarizante de los iones presentes en un electrolito como también de su carga. Las constantes dieléctricas corresponden a soluciones 1 molal en cada electrolito.

Tabla 14.2: *Constantes dieléctricas de soluciones de electrolitos en soluciones 1 molal*

Electrolito	Constante dieléctrica	electrolito	Constante dieléctrica
LiCl	66	$MgCl_2$	50
NaCl	69	$BaCl_2$	52
KCl	70	$LaCl_3$	36
RbCl	70	Na_2SO_4	58

Obsérvese que en la primera columna, a mayor tamaño del catión, el poder polarizante sobre el entorno disminuye y la constante dieléctrica crece. Este comportamiento indica que la fracción de moléculas de agua que pueden orientarse en presencia de un campo externo es mayor en soluciones de la misma concentración de RbCl que en las de LiCl. En la segunda columna, por el contrario, a mayor carga del catión, menor es el valor de la constante

dieléctrica, indicando un comportamiento opuesto. Debe tenerse en cuenta que la polarizabilidad del material como dieléctrico es más importante cuanto mayor es el número de dipolos presentes se puedan orientar frente al campo externo. Cuando una fracción de moléculas están fuertemente orientadas, son los electrones los que reaccionan a variaciones en el campo externo y por lo tanto, debe observarse que $\varepsilon_r \rightarrow n^2$, siendo n el índice de refracción del material.

Este comportamiento se observa experimentalmente, y se representa en la Fig. 14.3. El campo eléctrico se expresa como el gradiente del potencial (en volt/cm). Observar que la constante dieléctrica cae a medida que el campo eléctrico se incrementa, pero cuando el gradiente de potencial es de aproximadamente 10^4 V/cm, éste cae abruptamente (debido a que existe un alto porcentaje de moléculas orientadas frente a un campo eléctrico de esta magnitud). A partir de estos valores, la contribución importante a la constante dieléctrica se origina en la polarización de los electrones, y ésta coincide en ese límite con el cuadrado del índice de refracción.

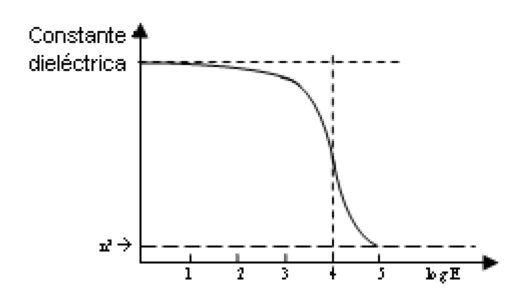
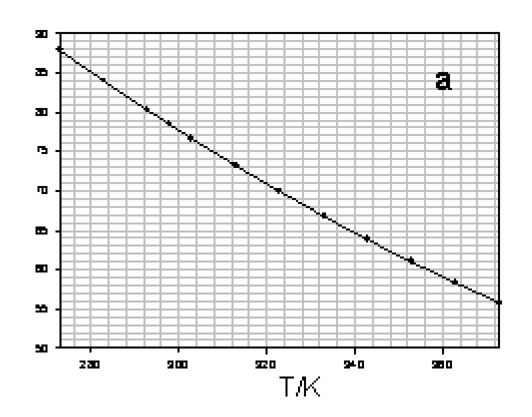


Fig. 14.3: *Dependencia de la constante dieléctrica con la intensidad del campo eléctrico (o su frecuencia)*

Por otro lado, la constante dieléctrica del solvente disminuye con el aumento de la temperatura. Este efecto se muestra para el caso del agua en la Tabla 14.3 y se grafican en las Fig. 14.4,

Tabla 14.3: *Comportamiento de la ε_r del agua con la temperatura a 1 atm*

t/℃	0	25	62	83
Constante dieléctrica	84,2	78,2	72,5	67,5



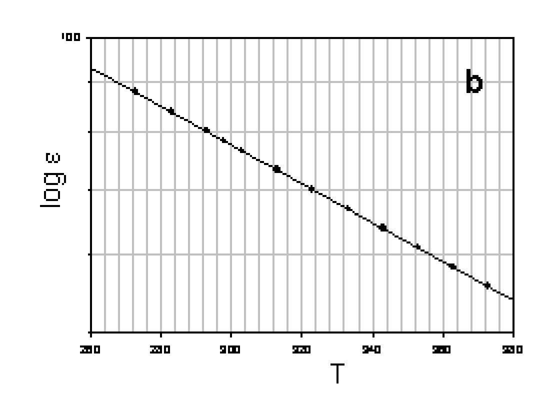


Fig. 14.4: *Dependencia de **(a)** ε_r con la temperatura y **(b)** del logε_r y 1 atm*.

Puede observarse que existe una buena correlación entre el log ε vs T.

En la Tabla 14.5 se presentan valores de $(\partial \ln \varepsilon /\partial T)_p$ para distintos solventes puros a 298 K y 1 atm.

Tabla 14.5: *Valores de ε_r y de $(\partial \ln\varepsilon_r/\partial T)_p$ para algunos líquidos puros*

Líquido	Tolueno	Acetona	Etanol	Metanol	Cloroformo	Benceno
ε_r	2,34	30,3	24,3	31,6	4,45	2,272
$10^3(\partial\ln\varepsilon_r/\partial T)p$	-0,673	-4,63	-6,02	-5,39	-3,33	-0,876

Se puede apreciar en todos los casos, que la constante dieléctrica disminuye con el aumento de la temperatura.

14.3 Energía libre de formación de iones y su estabilidad en solución

La pregunta que debe interesarnos es entender el por qué los iones son estables en soluciones acuosas. Hay dos grandes motivos o razones:

Razón 1: el potencial eléctrico que genera un ión en solución a una distancia del orden del diámetro molecular es menor que el potencial de ionización del solvente.

Razón 2: Desde el punto de vista termodinámico, la interacción ión-solvente estabiliza a los iones en ese medio

La constante de equilibrio termodinámica en las que participan electrolitos es una magnitud que puede determinarse para la mayoría de los ácidos y bases débiles. En el caso de las reacciones a la temperatura de 298 K:

HAc (aq) $\rightarrow$ Ac^- (aq) + H^+ (aq)   K = 1,758 x 10^{-5}, luego, $\Delta_r G^{\varnothing}$ = 27,11 kJ.mol^{-1}

H_2O (L) $\rightarrow$ H^+ (aq) + OH^- (aq)   K = 1,001 x 10^{-14}, luego, $\Delta_r G^{\varnothing}$ = 79,89 kJ mol^{-1}

En estas reacciones, la abreviatura ***aq*** significa *acuoso*.

La energía libre de formación de los iones puede calcularse a partir de la energía libre de formación del agua líquida a 298 K es un valor muy bien conocida: $\Delta_f G^{\varnothing}$ = -237,13 kJ mol^{-1}.

Luego, la energía libre de Gibbs de formación de iones H^+ (aq) y OH^- (aq), en sus estados estándares, a partir de los elementos es

$\Delta_f G^{\varnothing}$ = - 237,13 kJ mol^{-1}

H_2(g) +½ O_2(g) $\longrightarrow$ H_2O (l)

$\Delta_r G^{\varnothing}$ = 79,87 kJ mol^{-1}

$\Delta_f G^{\varnothing}$ de los iones

H^+ (aq) + OH^- (aq)

Del análisis de estas transformaciones, la energía libre de formación estándar de los iones H^+ y HO^- en soluciones acuosas en condiciones de actividad unitaria $\Delta_f G^{\varnothing}$ a partir de los elementos resulta ser igual a la suma

$$\mu^{\Theta}_{H^+(aq)} + \mu^{\Theta}_{HO^-(aq)} - \mu^{\Theta}_{H_2(g)} - \frac{1}{2}\mu^{\Theta}_{O_2(g)} = \Delta_f G^{\Theta}_{H_2O} + \Delta_r G^{\Theta} = -159{,}3\ kJ.mol^{-1}$$

Esta ecuación puede escribirse en términos de las energías libres de formación,

$$\Delta_f G^{\Theta}_{H^+(aq)} + \Delta_f G^{\Theta}_{HO^-(aq)} - \Delta_f G^{\Theta}_{H_2(g)} - \frac{1}{2}\Delta_f G^{\Theta}_{O_2(g)} = \Delta_f G^{\Theta}_{H_2O} + \Delta_r G^{\Theta} = -159{,}3\ kJ.mol^{-1}$$

Las energías libres de formación de los elementos se considerarán nulas en sus estados estándares como ya se explicara con anterioridad.

Existe un problema general en las soluciones de los electrolitos, y ésta se origina en la imposibilidad de separar las contribuciones de los iones individuales a este aumento en la energía libre.

En el estudio de soluciones de electrolitos se adoptan una serie de convenciones, una de ellas es tomar como cero la entalpía de formación de protones en soluciones acuosas en su estado estándar ($\Delta_f G^{\Theta}_{H^+(aq)} = 0$) *según el proceso:*

(1/2) H_2 (g,$p^{\varnothing}$) $\rightarrow$ H^+ (aq, a_+=1)

Esta convención permite construir una escala relativa para las energías libres de formación de todos los iones, y en particular, la entalpía de formación del anión OH^-(aq) resulta ser igual a:

$$\Delta_f G^{\Theta}_{HO^-(aq)} = -157{,}3\; kJ.mol^{-1}$$

Por otra parte a partir de medidas del grado de ionización se sabe que la energía libre de la reacción:

NH_3(aq) + H_2O(l) $\rightarrow$ NH_4^+ (aq)+ OH^- (aq) $\Delta_r G^{\varnothing}$ = 27,075 kJ mol^{-1}

Se conoce que la energía libre de Gibbs de formación de amoníaco disuelto vale $\Delta_f G^{\Theta}_{NH_3(aq)} = -26{,}635\; kJ.mol^{-1}$ a 298K. Si se combina este valor con la energía de formación del agua líquida, $\Delta_f G^{\Theta}_{H_2O(l)} = -237{,}13\; kJ.mol^{-1}$, se obtiene el valor de -236,69 kJ.mol^{-1} para la energía libre de formación de NH_4^+(aq) + OH^-(aq). Luego, la energía libre de formación del ión amonio se debe obtener de esta expresión:

$$\Delta_r G^{\Theta} = 27{,}075 = \Delta_f G^{\Theta}_{NH_4^+(aq)} + \Delta_f G^{\Theta}_{OH^-(aq)} - \Delta_f G^{\Theta}_{NH_3(aq)} - \Delta_f G^{\Theta}_{H_2O(l)}$$

Reemplazando por los valores numéricos:

$$\Delta_f G^{\Theta}_{NH_4^+(aq)} / kJ.mol^{-1} = 27{,}075 + 157{,}3 - 26{,}635 - 237{,}13 = -79{,}39$$

En la siguiente tabla se presentan valores de entalpías de formación, energías libres de formación, entropías y capacidades caloríficas de iones en soluciones acuosas. En esta tabla, el estado estándar es la solución hipotética de molalidad media $m_{\pm}^{\varnothing}$ = 1 mol.kg^{-1}.

Al protón se le asigna por convención el valor de cero para la entalpía de formación, entropía, energía libre de formación y capacidad calorífica en solución acuosa. Se supone que los electrolitos de base para la construcción de la tabla están completamente disociados a dilución infinita. La temperatura es 298 K. Los valores fueron tomados del CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide Editor, 89th Edition, 2008-2009.

Tabla 14.6: *Propiedades termodinámicas de iones en soluciones acuosas a 298 K*

Cationes					Aniones				
Catión	$\Delta_f H^\varnothing$/kJ.mol^{-1}	$\Delta_f G^\varnothing$/kJ.mol^{-1}	$S^\varnothing$/J.K^{-1}mol^{-1}	$C_p^\varnothing$/J.K^{-1}mol^{-1}	Anión	$\Delta_f H^\varnothing$/kJ.mol^{-1}	$\Delta_f G^\varnothing$/kJ.mol^{-1}	$S^\varnothing$/JK^{-1} mol^{-1}	$C_p^\varnothing$/J.K^{-1} mol^{-1}
Ag^+	105,6	77,1	72,7	21,8	CH_3COO^-	-486,0	-369,3	86,6	-6,3
Al^{+3}	-531,0	-485,0	-321,7	--	F^-	-332,6	-278,8	-13,8	-106,7
Cu^{+2}	64,8	65,5	-99,6	--	Cl^-	-167,2	-131,2	56,5	-136,4
Fe^{+2}	-89,1	-78,9	-137,7	--	Br^-	-121,6	-104,0	82,4	-141,8
Fe^{+3}	-48,5	-4,7	-315,9	--	I^-	-55,2	-51,6	111,3	-142,3
H^+	0	0	0	0	OH^-	-230,0	-157,2	– 10,8	-148,5
Hg_2^{+2}	172,4	153,5	84,5	--	NO_2^-	-104,6	-32,2	123,0	-97,5
K^+	-252,4	-283,3	102,5	21,8	NO_3^-	-207,4	-111,3	146,4	-86,6
Li^+	-278,5	-293,3	13,4	68,6	SO_4^{-2}	-909,3	-744,5	20,1	-293,0
Cs^+	-258,3	-292,0	133,1	-10,5	CrO_4^{-2}	-881,2	-727,8	50,2	--
NH_4^+	-132,5	-79,3	113,4	79,9	$Fe(CN)_6^{-4}$	455,6	695,1	95,0	--
Na^+	-240,1	-261,9	59,0	46,4	$Fe(CN)_6^{-3}$	561,9	729,4	270,3	--
Zn^{+2}	-153,9	-147,1	-112,1	46,0	AsO_4^{-3}	-888,1	-648,4	-162,8	--
Ca^{+2}	-542,8	-553,6	-53,1	--	PO_4^{-3}	-1277,4	-1018,7	-220,5	--

Desde el punto de vista energético, el proceso de formación de un ión acuoso, tal como el ión Na^+(aq) a partir del sodio sólido puede estudiarse empleando el siguiente ciclo termodinámico (llamado de Born-Haber):

	Energía de ionización	
Na (gas)	$\rightarrow$	Na^+ (gas)+ e (gas)
$\uparrow$ energía de vaporización		$\downarrow$energía de hidratación
	Energía de formación	
Na (sólido)	$\rightarrow$	Na^+ acuoso + e (gas)

Un ciclo equivalente puede aplicarse al contraión. Si la sal es NaCl, debe construirse un ciclo equivalente para evaluar la energía de formación del Cl^- acuoso. La suma de los cambios es una magnitud que se puede evaluar experimentalmente, pero las energías individuales asociadas a los iones por separado no puede evaluarse.

El análisis precedente tiene la ventaja de mostrar cuáles son las energías involucradas en la formación de los iones acuosos. *De todos esos pasos la cantidad desconocida es la energía de hidratación en caso de agua, o de solvatación en el caso general.*

14.4 Entalpías de hidratación y energía reticular

En un experimento de calorimetría, trabajando a p constante, es posible medir el aumento de entalpía correspondiente al proceso de disolución de una sal MX(s):

$$MX\ (s) + H_2O \rightarrow M^+\ (aq) + X^-\ (aq) \qquad \Delta H_{dis}$$

La energía reticular, definido como el cambio de energía interna y/o entalpía correspondiente al proceso de formación de los iones en fase gaseosa a partir del cristal MX(s), puede servirnos de base para definir la entalpía de formación del cristal MX(s) a partir de los respectivos iones en fase gaseosa:

$$M^+\ (g) + X^-\ (g) \rightarrow MX\ (s) \qquad \Delta H_{crist}$$

Estas magnitudes se reportan a la temperatura de 0 K, pero es fácil,

conociendo las capacidades caloríficas obtener el valor a 298K. Con ambos valores es ahora posible calcular la variación de entalpía del proceso:

$M^+ (g) + X^- (g) \rightarrow MX (s)$ $\quad -\Delta H_{ret}$

$MX (s) + H_2O \rightarrow M^+ (aq) + X^- (aq)$ $\quad \Delta H_{dis}$

$M^+ (g) + X^- (g) \rightarrow H_2O \rightarrow M^+ (aq) + X^- (aq)$ $\quad \Delta H_{hidratación} = \Delta H_{diss} - \Delta H_{ret}$

La última igualdad corresponde a la entalpía de $\Delta H_{hidratación}$ o en general de solvatación si se define un solvente distinto de agua.

14.5 Energía libre de Gibbs de hidratación: modelo de Born

Suponiendo que los iones son esferas y que el solvente es un dieléctrico continuo es posible estimar ***la energía libre de Gibbs de hidratación/ solvatación ΔG_{solv}***. Consideremos la Fig. 14.5,

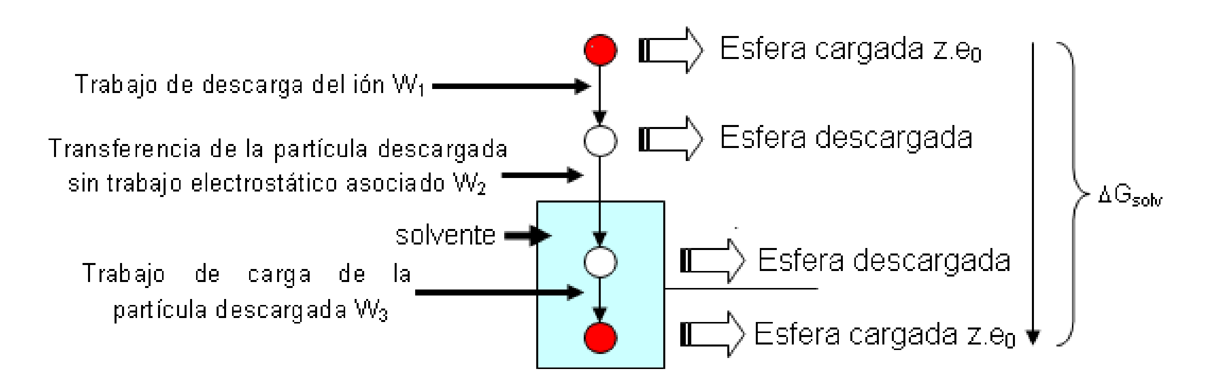


Fig. 14.5: *Esquema de carga y descarga de iones en el vacío y en el dieléctrico*

En el esquema de la Fig. 14.5, el ión en el vacío se transfiere al solvente considerando varias etapas. La descarga del ión en el vacío, la transferencia de una partícula descargada a través de la interfase y finalmente el proceso de carga del mismo en el dieléctrico (solvente). Trabajando con la ayuda de este esquema, puede observarse que el ΔG_{solv} corresponde a la suma de los trabajos de descarga en el vacío (W_1), de transferencia de la partícula descargada desde el vacío a la solución (W_2) y el trabajo de carga en el dieléctrico (solución/solvente) (W_3) caracterizado por una constante dieléctrica ε, de manera que se cumpla . El trabajo electrostático $W_2 = 0$, pues la especie

que se transfiere no tiene carga. Luego, el trabajo total $W = W_1 + W_2 + W_3$

$$\Delta G_{solv} = W_1 + W_3$$

El cálculo de los trabajos no nulos se discuten a continuación. Para ello consideremos primero el potencial eléctrico, ϕ, de una esfera que posee una carga ze_0:

$$\phi_{vacío} = \frac{z\,e_0}{r}$$

El trabajo eléctrico para descargar esta esfera es: $w_{descarga} = -\int_0^{ze_0} \phi_{vacío}dq$. En esta ecuación dq es el elemento de carga eléctrica. Reemplazando $\phi_{vacío}$ e integrando resulta:

$$W_{descarga} = W_1 = \frac{(z\,e_0)^2}{r}$$

Por simplicidad se omitió el factor $4\pi\varepsilon_0$. Su omisión no afecta el análisis global. El ión descargado se introduce en el dieléctrico realizando trabajo eléctrico nulo, y luego se carga hasta el valor ze_0 en el solvente. Dado que el medio tiene una constante dieléctrica ε, el potencial eléctrico de una esfera cargada es ahora:

$$\phi_{dieléctrico} = \frac{z\,e_0}{\varepsilon\,r}$$

El trabajo realizado es ahora: $W_{carga} = W_3 = \dfrac{(z\,e_0)^2}{\varepsilon\,r}$. La suma de ambos trabajos, multiplicada por el número de Avogadro, N_0, será la variación de la energía libre de Gibbs para el proceso de solvatación, ΔG_{solv}:

$$\Delta G_{solvatación} = -\frac{(z\,e_0)^2 N_0}{2\,r}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad \textbf{14.7}$$

Esta ecuación muestra que a mayor constante dieléctrico, menor es la energía libre de solvatación, y en consecuencia más estable son los iones en ese medio.

De la expresión previa se obtiene la entropía de solvatación, pero para ello es necesario conocer como varía la constante dieléctrica con la temperatura. Luego

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{solvatación}}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_{solvatación} \quad \Rightarrow \Delta S_{solvatación} = \frac{(z e_0)^2 N_0}{2r}\frac{1}{\varepsilon^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = \frac{(z e_0)^2 N_0}{2r}\frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_p \quad \textbf{14.8}$$

Finalmente, la entalpía de solvatación puede obtenerse como

$$\Delta H_{solv} = \Delta G_{solv} + T.\Delta S_{solv}$$

$$\Delta H_{solvatación} = -\frac{(z e_0)^2 N_0}{2r}\left[1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_p\right] = -\frac{(z e_0)^2 N_0}{2r}\left[1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T}\right)_p\right] \quad \textbf{14.9}$$

14.6 Entalpía de hidratación de sales de sales

Por esta magnitud se entiende a la energía puesta en juego cuando 1 mol de iones se disuelve en un volumen muy grande de agua formando una solución infinitamente diluida. El análisis de esta propiedad permite establecer algunas correlaciones que son de utilidad en el estudio de las soluciones de electrolitos. En las Fig. 14.7 y 14.8 se aprecia la correlación entre la entalpía de solvatación (hidratación) y el radio cristalino de cationes y de aniones. Se puede apreciar que la correlación teórica sustentada en el modelo de Born es adecuada para entender las tendencias observadas para la entalpía de solvatación con el tamaño de los iones. A mayor radio cristalino, menor es la interacción ion-dipolo de las moléculas de agua, y más positiva es la entalpía de hidratación. Los datos empleados se presentan en Tabla 14.7.

Tabla 14.7: *Comportamiento de las entalpías de hidratación de sales a dilución infinita*

Entalpías de hidratación de sales ($-\Delta_h H_\infty^\varnothing$ en kJ.mol^{-1}) a 298 K				
ión/radio (pm)	F^-/133	Cl^-/181	Br^-/196	I^-/220
Li^+/59	1026	884	856	815.
Na^+/102	911	769	742	701
K^+/138	828	685	658	617
Rb^+/149	806	664	637	596
Cs^+/167	782	640	613	572

El análisis de los datos de la tabla muestra que las diferencias de valores de entalpías de hidratación con algún ión común tienen el mismo valor dentro del error experimental. Si las contribuciones de un ión es independiente del

contraión, entonces la diferencia de entalpías entre sales de LiX y NaX (X=F^-, Cl^-, Br^-, I^-), corresponde a las diferencias de entalpías de hidratación de los cationes Li^+ y Na^+. Si a dilución infinita (∞), si las entalpías de hidratación (h) $\Delta_h H^{\Theta}_{m,\infty}(MX)$ para los electrolitos M_1X y M_2X se escribe

$$\Delta_h H^{\Theta}_{m,\infty}(M_1X) = \overline{H}^{\Theta}_{\infty}(M_{\infty,1}) + \overline{H}^{\Theta}_{\infty}(X^-)$$

$$\Delta_h H^{\Theta}_{m,\infty}(M_2X) = \overline{H}^{\Theta}_{\infty}(M_{\infty,2}) + \overline{H}^{\Theta}_{\infty}(X^-)$$

La resta no depende de la naturaleza del halógeno X^-.

$$\Delta_h H^{\Theta}_{m,\infty}(M_1X) - \Delta_h H^{\Theta}_{m,\infty}(M_2X) =$$
$$\overline{H}^{\Theta}_{\infty}(M_1) - \overline{H}^{\Theta}_{\infty}(M_2)$$

Algunos resultados que se obtienen de este tipo de análisis se listan en la Tabla 14.8

Tabla 14.8: *Diferencias de entalpías de hidratación entre electrolitos con un ión común.*

Par	$\overline{H}^{\Theta}_{\infty}(M_1) - \overline{H}^{\Theta}_{\infty}(M_2)$ / kJ.mol^{-1}
NaF-KF	83
NaCl-KCl	84
NaBr-KBr	84
NaI-KI	83

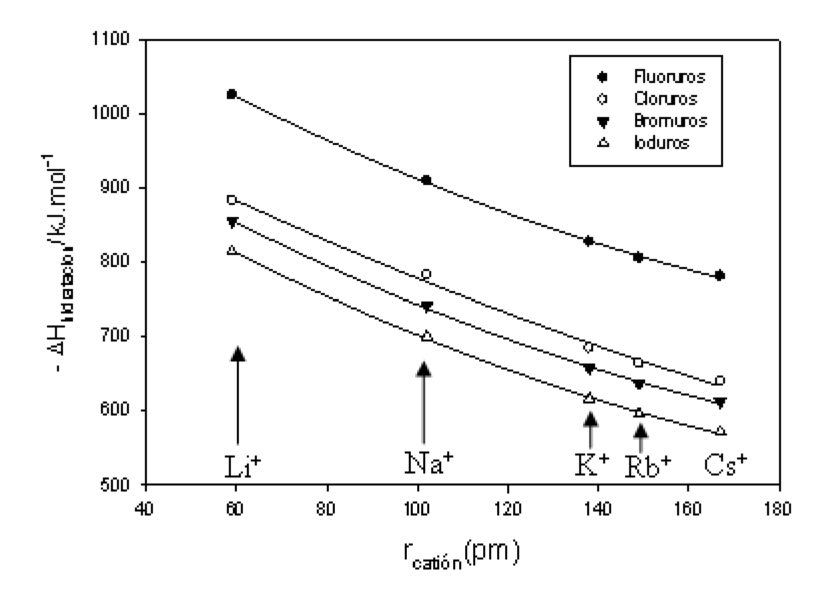


Fig. 14.6: *Comportamiento de las entalpías de hidratación de cationes a dilución infinita a 298 K y 1 atm.*

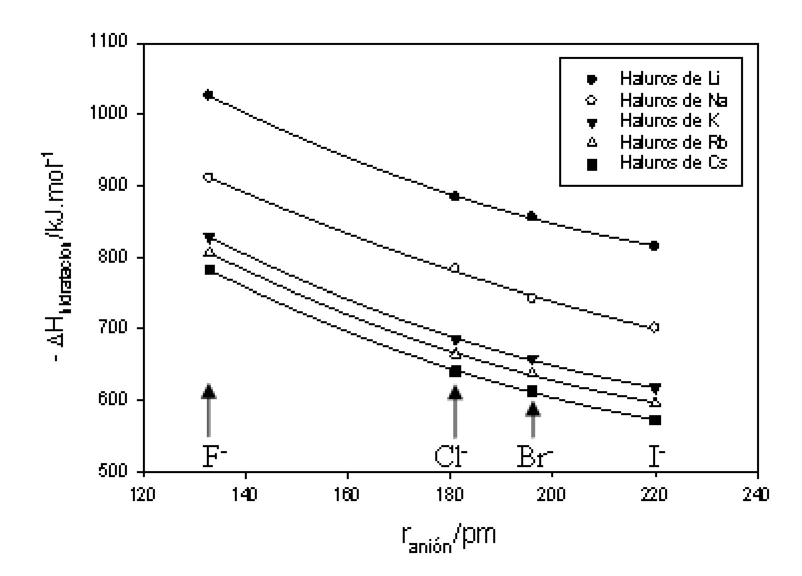


Fig. 14.7: *Comportamiento de las entalpías de hidratación de aniones a dilución infinita a 298 K y 1 atm.*

Este tipo de tablas de entalpías de hidratación ($-\Delta_h H_\infty^\varnothing$) se pueden construir tomando como base las entalpías asociadas a los procesos de transferir iones de la fase sólida cristalina a la fase gaseosa ($\Delta H_{m,1}^\varnothing$) por un lado y desde el sólido a una solución ($\Delta H_{m,2}^\varnothing$), evaluada esta última a distintas concentraciones y extrapolando los valores en el límite $c \rightarrow 0$.

Así, si se esquematizan estos procesos para un electrolito MX, con M^+ y X^-, para ejemplificar

$$MX(c) \rightarrow M^+(g) + X^-(g) \qquad \Delta H_{m,1}^\varnothing$$

$$MX(c) + mH_2O \rightarrow M^+(aq) + X^-(aq) \qquad \Delta H_{m,2}^\varnothing$$

El proceso neto asociado con la hidratación de iones se describirá como

$$M^+(g) + X^-(g) + mH_2O \rightarrow M^+(aq) + X^-(aq) \qquad \Delta_h H_\infty^\varnothing = \Delta H_{m,2}^\varnothing - \Delta H_{m,1}^\varnothing$$

El comportamiento observado cuando se restan entalpías de hidratación con un catión o un anión común sugiere que la propiedad se puede expresar como suma de contribuciones individuales de cationes y aniones.

Se han propuesto escalas de entalpías de hidratación (y solvatación) de iones a dilución infinita. En el caso de la hidratación de iones, el proceso puede representarse como $M^{z+}(g) + mH_2O \rightarrow M^{z+}(aq)$.

Existen distintos criterios para separar las contribuciones individuales. Por este motivo, en la literatura existe cierta dispersión en esta propiedad. Algunos criterios se sustentan en dividir por partes iguales las contribuciones en algunos electrolitos (por ejemplo KF, pero no es la única). Si la sal de referencia fuese KF en agua a dilución infinita, entonces

$$\overline{H}_{\infty}^{\Theta}(K^{+}(aq)) = \overline{H}_{\infty}^{\Theta}(F^{-}(aq)) = \frac{1}{2}\Delta_h H_{m,\infty}^{\Theta}(KF(aq)) \qquad \textbf{14.10}$$

Otros criterios emplean como electrolito de trabajo el LiF o NaF. Algunos valores se presentan en la Tabla 14.9. La suma de estas entalpías de cationes y aniones (multiplicadas por los coeficientes estequiométricos cuando corresponda), debe conducir a la entalpía de hidratación de sales. Algunos valores de estas entalpías de hidratación se muestran a continuación. Los valores de estas entalpías se expresan en kJ.mol^{-1}.

Tabla 14.9: *Entalpías de hidratación de iones a 298 K*

Ión	$\overline{H}_{\infty}^{\Theta}$	Ion	$\overline{H}_{\infty}^{\Theta}$	Ion	$\overline{H}_{\infty}^{\Theta}$
H^+	-1130	Al^{3+}	-4665	Fe^{3+}	-4430
Li^+	-520	Be^{2+}	-2494	F^-	-505
Na^+	-406	Mg^{2+}	-1921	Cl^-	-363
K^+	-322	Ca^{2+}	-1577	Br^-	-336
Rb^+	-297	Sr^{2+}	-1443	I^-	-295
Cs^+	-276	Ba^{2+}	-1305	ClO_4^-	-238
Cr^{2+}	-1904	Mn^{2+}	-1841	Fe^{2+}	-1946
Co^{2+}	-1996	Ni^{2+}	-2105	Cu^{2+}	-2100
Zn^{2+}	-2046	Cd^{2+}	-1807	Hg^{2+}	-1824

http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/hydration.htm
Enthalpy of hydration of the proton, H.F. Halliwell and S.C. Nyburg, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 1126-1140, DOI**:** 10.1039/TF9635901126

14.7 Actividades de electrolitos. Actividad de la sal, actividades iónicas y actividad iónica media. Coeficientes de actividad y su medida

Consideremos el siguiente proceso

$$HCl(g, p_v) \overset{H_2O}{\rightleftarrows} H^+(aq, a_{\oplus}) + Cl^-(aq, a_{\ominus})$$

En este sistema se plantea el equilibrio entre vapores de cloruro de hidrógeno a la presión de vapor p_v y los iones en su solución acuosa. Los términos $a_{\oplus}$ y $a_{\ominus}$ indican las actividades de los iones en esta solución.

Las soluciones concentradas de ácido clorhídrico presentan presiones de vapor importante, razón por la cual no conviene que recipientes con esta sustancia queden en las cercanías de materiales que se corroen fácilmente por la acción de sus vapores.

En la Tabla 14.10 se presenta el comportamiento de las presiones de vapor de esta sustancia a distintas molalidades del ácido a 25℃.

Tabla 14.10: *Presiones de vapor de HCl en soluciones acuosas concentradas*

m/molal.Kg^{-1} de agua	4	5	6	7	8	9	10
$10^4.p_v$/atm	0,235	0,697	1,842	4,6	11,1	23,4	55,3

Como a temperatura ambiente la sustancia HCl no existe como líquido puro, la evaluación de la actividad de esta sustancia debe basarse en la ley de Henry o en estado de referencia propio de la solución real diluida. Pero aquí surge un problema que conviene tener en cuenta: **la ley de Henry requiere que la naturaleza molecular de la especie en la fase gaseosa y la solución sea la misma, y como puede apreciarse este no es el caso.**

Como a la termodinámica le interesan los estados inicial y final, supondremos el siguiente proceso global, en la que se introduce la especie HCl(aq) para satisfacer el requisito que exige la ley de Henry.

Equilibrio homogéneo

$$HCl(g, p_v) \rightleftarrows HCl(aq) \rightleftarrows H^+(aq, a_{\oplus}) + Cl^-(aq, a_{\ominus})$$

Equilibrio heterogéneo

Al equilibrio heterogéneo se le aplica la ley de Henry, mientras que para al equilibrio homogéneo puede definirse la constante de equilibrio K_a. De esta manera:

$$p_v(HCl) = K'_H.a_{HCl(aq)} \qquad \textbf{14.11}$$

$$K_a = \frac{a_+ a_-}{a_{HCl(aq)}}$$ **14.12**

Al término $a_{HCl(aq)}$ le identificaremos en general con la actividad de la sal (a_{Sal}) o del electrolito. Ahora, será posible escribir

$$a_{HCl(aq)} = \frac{a_+ a_-}{K_a}$$

Sustituyendo en la ley de Henry, $p_V(HCl) = \frac{K'_H a_+ a_-}{K_a} = K_H a_+ a_-$, donde, ahora

$K_H = \frac{K'_H}{K_a}$ es la constante de Henry para este sistema.

En términos de las molalidades de las especies participantes,

$a_{H^+} = m_\oplus . \gamma_\oplus$ **14.13 a**

$a_{Cl^-} = m_\ominus . \gamma_\ominus$ **14.13 b**

Si $m_{HCl(aq)}$ es la molalidad del electrolito planteado en el equilibrio hipotético, en soluciones de esta sustancia, esta molalidad es mucho menor que la de los iones involucrados en el proceso. En consecuencia, si m es la molalidad de la solución en la que se generan iones hidrógeno y cloruro, se tendrá

$$m \approx m_\oplus = m_\ominus$$

Luego,

$p_V(HCl) = K_H . m_{H^+} . \gamma_\oplus . m_{Cl^-} \gamma_\ominus = K_H . m^2 . \gamma_\oplus . \gamma_\ominus$ **14.14**

En el límite de concentraciones m → 0, deberá cumplirse que

$$\text{lím}_{m\to 0}\, \gamma_\oplus = \text{lím}_{m\to 0}\, \gamma_\ominus = 1$$

y por lo tanto

$$K_H = \frac{\text{lím}}{m \to 0} \frac{p_{V(HCl)}}{m^2}$$ **14.15**

La constante de Henry estará asociada a un estado de referencia hipotético, donde representará la presión de vapor de HCl sobre una solución de molalidad $m^\varnothing = 1$.

Al igual que otras propiedades termodinámicas mencionadas previamente, *las actividades de los iones individuales no pueden separarse o evaluarse en forma independiente, pues por el principio de electroneutralidad, no pueden*

*incorporarse cationes manteniendo la concentración de aniones constantes***.**
*Por tal motivo, conviene definir magnitudes medias, que por estar involucradas como productos, se denominan medias geométricas, tal como se detallará en un parágrafo posterior***.**

14.7.1 Potencial químico de la sal o del electrolito, potencial químico medio y actividad iónica media.

Hemos visto que el potencial químico de un soluto en solución puede expresarse como:

$$\mu_k = \mu^{\varnothing}_k + RT \ln a_k$$

donde a_k es la actividad de la especie k. A su vez, la actividad puede expresarse en términos de la molalidad y de un coeficiente de actividad.

$$a_k = \frac{\gamma'_k . m_k}{m_k^{\Theta}}$$

En esta expresión, $\gamma_k \to 1$ para $m_k \to 0$ y $a_k \to m_k$

El estado estándar es $m_k^{\varnothing} = 1$ para un estado de referencia en que la solución está infinitamente diluida y cumple con los requisitos de una solución real diluida para el soluto. Está claro, además, que todos los apartamientos de la idealidad están concentrados en γ_k.

$$\mu_k = \mu_{k,ideal} + RT \ln \gamma_k$$

Consideremos nuevamente el proceso

$$HCl(aq) \rightleftarrows H^+(aq, a_{\oplus}) + Cl^-(aq, a_{\ominus})$$

La constante de equilibrio K_a queda definida por

$$\Delta G^{\varnothing} = -RT \ln K_a = \mu_{H+}^{\varnothing} + \mu_{Cl-}^{\varnothing} - \mu_{HCl(aq)}^{\varnothing} \qquad \textbf{14.16}$$

Se puede definir un estado que cumpla con la condición $\Delta G^{\varnothing} = 0$, o también K_a=1 para todas las temperaturas. En estas condiciones, con la definición

$$a_{HCl(aq)} = a_H^+ . a_{Cl}^- \qquad \textbf{14.17}$$

y

$$\mu_H^{+\varnothing} + \mu_{Cl}^{-\varnothing} = \mu_{HCl(aq)}^{\varnothing} \qquad \textbf{14.18}$$

La suma $\mu_{H+}^{\varnothing} + \mu_{Cl-}^{\varnothing}$ puede reemplazarse por el promedio aritmético entre

ambas magnitudes, $\mu_{\pm}^{\varnothing}$, de manera tal que se verifique que

$$\mu_{H+}^{\varnothing} + \mu_{Cl-}^{\varnothing} = 2.\mu_{\pm}^{\varnothing} = \mu_{HCl(aq)}^{\varnothing} \qquad \textbf{14.19}$$

Como

$$\mu_{H+} = \mu_{H+}^{\varnothing} + RT \ln a_{\oplus}$$

$$\mu_{H+} = \mu_{Cl-}^{\varnothing} + RT \ln a_{\ominus}$$

$$\mu_{HCl(aq)} = \mu_{HCl(aq)}^{\varnothing} + RT \ln a_{HCl(aq)}$$

En el equilibrio $\Delta G = 0$, resulta

$$\mu_{HCl(aq)}^{\varnothing} + RT \ln a_{HCl(aq)} = \mu_{H+}^{\varnothing} + RT \ln a_{\oplus} + \mu_{Cl-}^{\varnothing} + RT \ln a_{\ominus} = 2.\mu_{\pm} = 2[\mu_{\pm}^{\varnothing} + RT \ln a_{\pm}]$$

De donde surge que

$$a_{HCl(aq)} = a_{H}^{+}.a_{Cl}^{-} = a_{\pm}^{2} \qquad \textbf{14.20}$$

De manera similar,

$$m_{HCl(aq)} = m_{H}^{+}.m_{Cl}^{-} = m_{\pm}^{2} \qquad \textbf{14.21}$$

Un análisis equivalente conduce a la siguiente expresión para el factor de actividad:

$$\gamma_{HCl(aq)} = \gamma_{H}^{+}.\gamma_{Cl}^{-} = \gamma_{\pm}^{2} \qquad \textbf{14.22}$$

A las magnitudes $m_{\pm}$ y $\gamma_{\pm}$ se las denomina molalidad y actividad media del electrolito. *Estas magnitudes medias son propiedades que pueden ser evaluadas experimentalmente*.

Sobre la base de esta definición, puede reescribirse la expresión de la presión de vapor el HCl sobre sus soluciones acuosas:

$$p_{V}(HCl) = k_{H}.\ m^{2}.\ \gamma_{\pm}^{2} \qquad \textbf{14.23}$$

14.7.2 Molalidades, actividades y coeficientes de actividad medios.

El resultado previo puede generalizarse para otras situaciones donde participa un electrolito $A_{\upsilon_{\ominus}}C_{\upsilon_{\oplus}}$.

$$C_{\nu\oplus}A_{\nu\ominus} \rightleftarrows \nu_{\oplus}\, C^{+z\oplus} + \nu_{\ominus}\, A^{-z\ominus}$$

Por electroneutralidad

$$\nu_{\oplus}\, z_{\oplus} + \nu_{\ominus}\, z_{\ominus} = 0 \qquad \textbf{14.24}$$

Esta igualdad puede comprobarse en los ejemplos indicados en la Tabla 14.11:

Tabla 14.11: *Aplicación de la Ec. 14.24 a distintos tipos de electrolitos*

electrolito	$\nu_{\oplus}$	$\nu_{\ominus}$	$\nu_{\oplus}\, z_{\oplus}$	$\nu_{\ominus}\, \lvert z_{\ominus}\rvert$
HCl	1	1	1	1
$ZnCl_2$	1	2	2	2
$FeCl_3$	1	3	3	3
$ZnSO_4$	1	1	2	2

Luego, para un electrolito $C_{\nu\oplus}A_{\nu\ominus}$ se debe cumplir:

$$\nu_{\oplus}\mu_{\oplus} + \nu_{\ominus}\mu_{\ominus} = \nu.\mu_{\pm}^{\varnothing} = \mu_{\,C\nu\oplus A\nu\ominus} \qquad \textbf{14.25}$$

Con $\nu = \nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}$ las actividades de la sal (electrolito) y la actividad media quedan definidas de siguiente forma:

$$a_{C\nu\oplus A\nu\ominus} = a_{\oplus}^{\nu\oplus} a_{\ominus}^{\nu\ominus} = a_{\pm}^{\nu} \qquad \textbf{14.26}$$

Los coeficientes de actividad medios cumplen con la siguiente ecuación:

$$\gamma_{C\nu\oplus A\nu\ominus} = \gamma_{\oplus}^{\nu\oplus} \gamma_{\ominus}^{\nu\ominus} = \gamma_{\pm}^{\nu} \qquad \textbf{14.27}$$

Finalmente, puede definirse la molalidad media de la siguiente forma:

$$m_{C\nu\oplus A\nu\ominus} = m_{\oplus}^{\nu\oplus} m_{\ominus}^{\nu\ominus} = m_{\pm}^{\nu} \qquad \textbf{14.28}$$

A partir de estas relaciones se verifica:

$$G_m = \upsilon_+ \mu_+^{\varnothing} + \upsilon_- \mu_-^{\varnothing} + RT \ln m_+^{\upsilon+} m_-^{\upsilon-} + RT \ln \gamma_+^{\upsilon+} \gamma_-^{\upsilon-}$$

Resumiendo:

$$m_{\pm} = (m_+^{\upsilon+}\ m_-^{\upsilon-})^{1/\upsilon}$$

$$a_{\pm} = (a_+^{\upsilon+}\ a_-^{\upsilon-})^{1/\upsilon} \qquad \textbf{14.29}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\upsilon+}\ \gamma_-^{\upsilon-})^{1/\upsilon}$$

También, a veces, conviene utilizar la notación de actividad y molalidad de la sal (o del electrolito):

$$m_{sal} = m_+^{\upsilon+}\ m_-^{\upsilon-}$$

$$a_{sal} = a_+^{\upsilon+}\ a_-^{\upsilon-}$$

$$\gamma_{sal} = \gamma_+^{\upsilon+}\ \gamma_-^{\upsilon-}$$

De esta forma: $G_m = \upsilon_+ \mu_+^{\varnothing} + \upsilon_- \mu_-^{\varnothing} + \upsilon\, RT \ln m_{\pm}\, \gamma_{\pm}$

14.8 Medida de la actividad y de los factores de actividad de electrolitos

Estas determinaciones pueden realizarse empleando distintos tipos de respuestas asociadas con soluciones de electrolitos. Entre ellas consideraremos dos:

- ✓ Propiedades coligativas (Descenso crioscópico entre otras)
- ✓ A partir de medidas de fuerza electromotriz de pilas

14.8.1 A partir de medidas del descenso crioscópico

El descenso relativo de la presión de vapor de un solvente dado permite evaluar la actividad de un soluto, ya que se cumple,

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = 1 - \frac{p_1}{p_1^*} = 1 - a_1 \qquad \textbf{14.30}$$

En la Ec. 14.30, la relación de p_1/p_1^* es la actividad del solvente. Esta expresión se aplica cuando no se cumple la ley de Raoult, como es el caso de las soluciones reales en general y de las soluciones de electrolitos en particular, pues el descenso relativo de la presión de vapor es una magnitud que se puede medir experimentalmente. La Ec. 14.30 es general, tiene como caso particular lo esperable para una solución ideal, $p_1/p_1^*=x_1$.

De igual manera, el descenso de la temperatura de fusión, el aumento de la temperatura de ebullición o la presión osmótica, como ya se vio cumplen con las siguientes relaciones:

- Descenso de la temperatura de fusión

$$\ln\frac{p_1^*}{p_1} = \frac{\Delta_m H_f \, \Delta T_c}{RT_f^2} \qquad \textbf{14.31}$$

- Aumento de la temperatura de ebullición:

$$\ln\frac{p_1^*}{p_1} = \frac{\Delta_m H_e \, \Delta T_e}{RT_e^2} \qquad \textbf{14.32}$$

- Presión osmótica:

$$\ln\frac{p_1^*}{p_1} = V_m \, \pi \qquad \textbf{14.32}$$

La relación p_1/p_1^* es la actividad del solvente, y por lo tanto puede evaluarse a partir del estudio de las propiedades coligativas de soluciones reales.

Si la actividad de una especie es conocida, entonces es posible evaluar la del otro. En el caso de conocer la actividad del soluto, no existen problemas en calcular la del solvente, siempre que se tome como estado de referencia la solución real diluida (o ley de Henry) para el soluto. Pero presenta mayores complicaciones para evaluar la actividad del soluto a partir del conocimiento de la actividad del solvente. Esta situación requiere un análisis más detallado en el caso de soluciones de electrolitos.

Sin embargo, cualquiera sea la situación, la actividad de una especie puede evaluarse a partir del conocimiento de la otra a través de la ecuación de Gibbs-Duhem ya discutida ($\sum n_k d\mu_k = 0$). Como $d\mu_k = RT.d\ln a_k$, se debe verificar que

$$n_1 d\ln a_1 = - n_2 d\ln a_2$$

Si la solución es diluida, en la que hay n moles ($n = n_1+n_2$), se cumple además que

$$\frac{n_2}{n} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{w_1} M_1 = \frac{m}{1000} M_1 ,$$

con w_1 la masa del solvente en la que se disolvieron n_2 moles de soluto. La relación con la molalidad m es directa. Luego, los cambios en la actividad del soluto pueden escribirse en términos de la actividad del solvente usando la relación de Gibbs-Duhem:

$$d\ln a_2 = \frac{1000}{m.M_1} d\ln a_1 \qquad \textbf{14.33}$$

Pero como, $d\ln a_1 = d\ln \frac{p_1^*}{p_1} = \frac{\Delta_m H_f}{RT_f^2} dT_c$. Sustituyendo en la ecuación previa,

$$d\ln a_2 = \frac{1000}{m M_1} \frac{\Delta_m H_f}{RT_f^2} dT_c \qquad \textbf{14.34}$$

Introduciendo la constante crioscópica k_c, definida como

$k_c = RT_f^2 \frac{M_1 1000}{1000 \Delta_m H_f}$ obtenemos,

$$d\ln a_2 = \frac{T_f^2}{m k_c} \frac{dT_c}{T^2} \qquad \textbf{14.35}$$

Midiendo experimentalmente el descenso crioscópico ΔT_c, se obtiene:

$T = T_f - \Delta T_c$. Se debe verificar que $dT = - d(\Delta T_c) = dT_c$. Así,

$$d \ln a_2 = \frac{T_f^2}{m k_c} \frac{dT_c}{T^2} = \frac{1}{m k_c} \frac{dT_c}{\left(1 - \frac{\Delta T_c}{T_f}\right)^2} \qquad \textbf{14.36}$$

Esta relación se cumple si $\Delta T_c/T_f << 1$.

Para electrolitos, debe plantearse una expresión similar en términos de la actividad media $a_{\pm}$.

$$d \ln a_{\pm,2} = \frac{T_f^2}{\nu\, m\, k_c} \frac{dT_c}{T^2} = \frac{T_f^2}{\nu\, m\, k_c} \frac{dT_c}{\left(1 - \frac{\Delta T_c}{T_f}\right)^2} \qquad \textbf{14.37}$$

La integración de esta ecuación presenta algunos inconvenientes de índole matemático, que pueden subsanarse introduciendo un cambio de coordenadas como se describiera oportunamente (ver Ec. 12.78). En este caso, conviene introducir la magnitud **j**, llamado coeficiente osmótico de Bjerrum, que se define de la siguiente manera:

$$\Delta T_c = \nu\, k_c\, m (1 - j) \quad \Rightarrow j = 1 - \frac{\Delta T_c}{\nu\, m\, k_c} \qquad \textbf{14.38}$$

Esta expresión permite una integración que reduce considerablemente puntos de divergencia en el límite para $m \rightarrow 0$. Finalmente,

$$d\Delta T_c = \nu\, k_c\, (1 - j)\, dm - \nu\, k_c\, m\, dj$$

Recordando que $d\ln a_{\pm 2} = d\ln \gamma_{\pm 2} + d\ln m$ y reemplazando: $d \ln \gamma_{\pm 2} = -dj - \frac{j}{m} dm$

La integración entre $m = 0$ ($\gamma_{\pm 2} \rightarrow 1$) y la solución de molalidad m, se obtiene

$$\int_0^m d \ln \gamma_{\pm 2} = -\int_0^m dj - \int_0^m \frac{j}{m} dm = -j - \int_0^m \frac{j}{m} dm \qquad \textbf{14.39}$$

- ***Ejercicio de aplicación de la Ec. 14.39***:

A partir de la información indicada en la Tabla 14.12, evaluar los coeficientes de actividad de la solución 0,1046 molal (m) en HCl.

Tabla 14.12: *Descenso crioscópico de soluciones acuosas de HCl*

$10^3 \cdot m$/(moles/Kg)	0,627	1,179	1,245	1,821	2,229	2,403
$10^2 \cdot \Delta T_C$ / K	0,228	0,434	0,455	0,668	0,815	0,880
$10^3 \cdot m$/(moles/Kg)	3,430	3,526	3,719	5,210	8,329	10,633
$10^2 \cdot \Delta T_C$ / K	1,253	1,286	1,358	1,892	3,011	3,848
$10^3 \cdot m$/(moles/Kg)	17,379	27,439	44,012	51,633	67,072	104,591
$10^2 \cdot \Delta T_c$ / K	6,211	9,746	15,567	18,280	23,640	36,84

La constante crioscópica del agua es K_C = 1,858 K $moles^{-1}$ Kg. En la Fig. 14.8 (a y b) se grafican los comportamientos observados para el coeficiente osmótico de Bjerrum y j/m versus m.

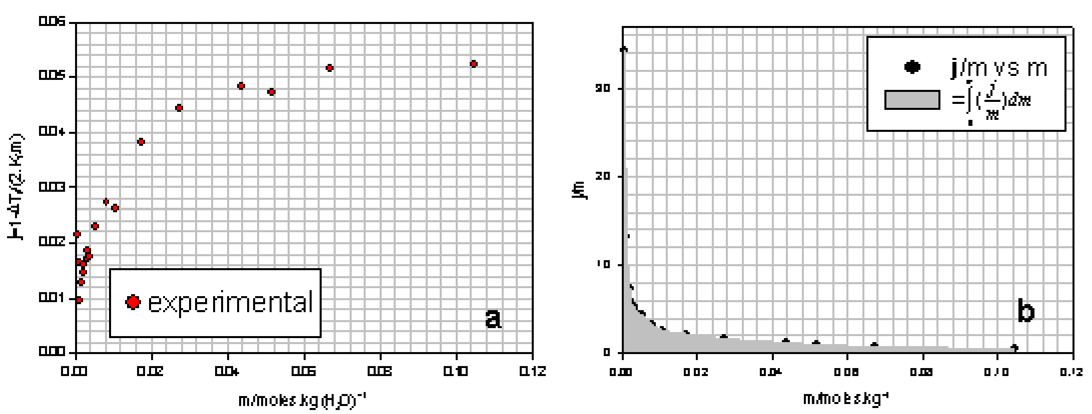


Fig. 14.8: **(a):** *Comportamiento de j vs m* ***(b)*** *comportamiento de j/m vs m para evaluar la integral indicada en la Ec. 14.39*

El área bajo la curva en el gráfico j/m vs m, escrito como

$$\int_0^m \left(\frac{j}{m}\right) dm$$

Donde para el ejemplo que se muestra en la Fig. 14.8, la molalidad (m) toma valores entre 0 y 0,1046. Resolviendo la integral previa y con el valor de j correspondiente a la molalidad m se puede calcular el factor de actividad medio ($\gamma_{\pm} = \gamma_2^{1/2}$). El valor de j requerido para este cálculo se toma de la Fig. 14.8b.

14.8.2 A partir de medidas de fuerza electromotriz (FEM) de pilas

La actividad de un electrolito puede ser evaluada a partir de medidas de FEM. Existen dos problemas asociados que deben considerarse. Primero, que la

fuerza electromotriz de la pila en estado estándar no siempre es conocida y segundo, que el factor de actividad debe cumplir con el requisito lím $_{\rightarrow 0}$ γ =1.

Consideremos la pila

$$T\text{-}Pt/H_2(g,p=p^{\varnothing})/HCl(a)/AgCl(s)/Ag(s)/T'$$

Por simplicidad, la presión de hidrógeno se ha fijado en el valor que corresponde al estado estándar a la temperatura de medida de la fuerza electromotriz de esta pila.

La reacción que determina el funcionamiento de esta pila es la siguiente:

$$H_2(g) + AgCl(s) \rightleftarrows HCl(a) + Ag(s)$$

El cambio de energía libre por mol de reacción es $\Delta_r G = \Delta_r G^{\varnothing} + RT \ln Q_a$, con

$$Q_a = \frac{a_{HCl}}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^{\Theta}}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{a_{\pm}^2}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^{\Theta}}\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{14.40}$$

Para las medidas de FEM se emplea el método de oposición, y en estas condiciones las medidas se realizan sin que circule corriente por la pila. Este procedimiento permite alcanzar condiciones de trabajo compatibles con los requisitos de los procesos reversibles. Si E es la FEM medida en estas condiciones, n el número de electrones involucrados en la reacción que determina el funcionamiento de la pila, entonces, debe cumplirse que $\Delta_r G = -n.F.E$. Luego,

$$-n.F.E = -\ n.F.E^{\varnothing} + RT \ln Q_a$$

Finalmente

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{nF} \ln Q_a \qquad \textbf{14.41}$$

Reemplazando Q_a,

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{HCl}}{\left(p/p^{\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}} = E^{\Theta} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\pm HCl}^2}{\left(p/p^{\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{14.42}$$

Si se considera $p_{H2(g)} = p^{\varnothing}$, y reemplazando n=1, se obtiene

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{F}\ln a_{HCl} = E^{\Theta} - \frac{RT}{F}\ln a^2_{\pm HCl}$$

Obsérvese que tanto $E^{\varnothing}$ como la actividad media $a_{\pm HCl}$ no son necesariamente conocidas, tal como se indicara en la introducción. Es posible resolver este problema, si se recuerda que

$$a_{\pm HCl} = m^2.\gamma_{\pm}^2$$

Luego,

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{F}\ln m^2\gamma_{\pm}^2 = E^{\Theta} - 2\frac{RT}{F}\ln m - 2\frac{RT}{F}\ln \gamma_{\pm} \qquad \textbf{14.43}$$

En principio, la información que sí es conocida es la FEM medida y la molalidad de las soluciones sobre las cuales se realizaron estas determinaciones. Es posible obtener $E^{\varnothing}$ y el factor de actividad medio en un único tipo de procedimiento.

Si se trabajan los términos de la última expresión, de forma que toda la información experimental quede agrupada de un lado de la ecuación, entonces:

$$E + 2\frac{RT}{F}\ln m = E^{\Theta} - 2\frac{RT}{F}\ln \gamma_{\pm} \qquad \textbf{14.44}$$

Llamando $E' = E + 2\frac{RT}{F}\ln m$. Luego, se debe cumplir: $E' = E^{\Theta} - 2\frac{RT}{F}\ln \gamma_{\pm}$

Si se representan los valores calculados de E' versus la molalidad o alguna función simple de la molalidad (como $m^{1/2}$), y recordando que el $\lim_{m\rightarrow 0} \gamma_{\pm} = 1$, entonces la extrapolación contra m → 0, se obtiene el valor de $E^{\varnothing}$.

De la ordenada al origen se obtiene el valor de $E^{\varnothing}$ y introduciendo el valor en la expresión de E' se calculan los factores de actividad media de las distintas soluciones.

Al valor $E^{\varnothing}$ se le denomina el potencial normal del electrodo de Ag/AgCl(s)/Cl-(a_{-}=1), pues el contraelectrodo en esta pila corresponde al electrodo de hidrógeno en condiciones de actividad unitaria.

Estrictamente, debe trabajarse con la fugacidad en lugar de la presión de H_2.

Con esta consideración,

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{HCl}}{\left(f/p^{\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}} = E^{\Theta} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a^{2}_{\pm HCl}}{\left(f/p^{\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{14.45}$$

Trabajando sobre la actividad media como se hiciera precedentemente

$$E = E^{\Theta} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{f}{p^{\Theta}} - \frac{RT}{F}\ln m^{2}\gamma^{2}_{\pm} = E^{\Theta}_{ap} - 2\frac{RT}{F}\ln m - 2\frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm} \qquad \textbf{14.46}$$

El término E^{Θ}_{ap} es el que se obtiene si se trabaja a la presión p, aún cuando $p=p^{\varnothing}$, condiciones en las cuales el coeficiente de fugacidad (ϕ=f/p) no es unitario. Evaluando valores de E^{Θ}_{ap} a distintas presiones y reagrupando los términos en este término,

$$E^{\Theta}_{ap} = E^{\Theta} + \frac{RT}{2F}\ln\phi + \frac{RT}{2F}\ln\frac{p}{p^{\Theta}} \quad \Rightarrow \quad E^{\Theta}_{ap} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{p}{p^{\Theta}} = F(p) = E^{\Theta} + \frac{RT}{2F}\ln\phi \qquad \textbf{14.47}$$

Recordando que en el límite de bajas presiones $\lim_{p \to 0} \phi = 1$, la extrapolación de la función F(p) a p→0, conduce al valor del FEM en estado estándar de esta pila.

- ✓ **Ejercicio de aplicación de la Ec. 14.44**

Empleando la información de la Tabla 14.13 evaluar $E^{\varnothing}$ y $\gamma_{\pm}$. La molalidad m se da en moles de HCl por 1000 g de solvente y la FEM en voltios.

Tabla 14.13: *Medidas de la FEM de la pila Pt/H2(g,p=1atm)/HCl(a)/AgCl(s)/Ag como función de la concentración a 298 K y 1 atm.*

m	0,1238	0,05391	0,02563	0,01341	0,09138	0,005619	0,003215
FEM	0,34199	0,38222	0,41824	0,44974	0,46860	0,49257	0,52053

Empleando el procedimiento descrito previamente, se calcula E'_a todas las concentraciones y se la representa versus m. La ordenada al origen es $E^{\varnothing}$. Esta dependencia se observa en la Fig. 14.9,

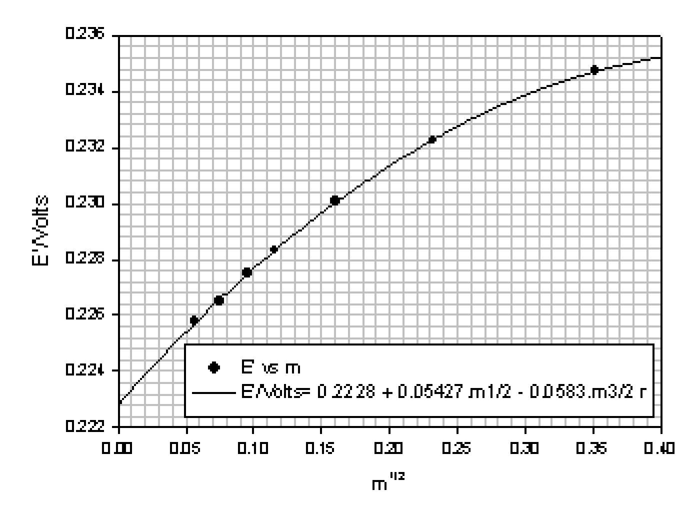


Fig. 14.9: *Representación de E' versus $m^{1/2}$.*

En las soluciones de mayor dilución, E' tiende a un comportamiento prácticamente lineal con $m^{1/2}$.

El valor de $E^{\varnothing}$ calculado por este procedimiento es la ordenada al origen, pues $\lim_{m\to 0} \gamma_{\pm} = 1$. En estas condiciones $E^{\varnothing} = 0{,}2228$ V. Al valor de la fuerza electromotriz de esta pila se le denomina el potencial normal del electrodo $Ag/AgCl(s)/Cl^{-}(a_{\ominus}=1)$.

A partir del valor de $E^{\varnothing}$ se calculan los coeficientes de actividad de la sal o los de actividad medio del electrolito, pues ahora (con n=1)

$$E/V = 0{,}2228 - \frac{RT}{F}\ln m^2\gamma_{\pm}^2 = 0{,}2228 - 2\frac{RT}{F}\ln m - 2\frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm}$$

O de manera equivalente

$$\ln\gamma_{\pm} = -\frac{E/V - 0{,}2228}{\frac{RT}{F}} \qquad \textbf{14.48}$$

Los factores de actividad medios determinados con ayuda de la ecuación 14.48 se listan en la Tabla 14.14,

Tabla 14.14: *Factores de actividad medios ($\gamma_{\pm}$) evaluados a partir de medidas de FEM vs. m*

m/ moles.kg^{-1}	0,1238	0,05391	0,02563	0,01341	0,009138	0,005619	0,003215
$\gamma_{\pm}$	0,6288	0,6921	0,7529	0,8064	0,8331	0,8662	0,8906

14.9 Determinación de la constante de Henry para HCl en soluciones acuosas

A partir del conocimiento de los factores de actividad medio medidos por descenso crioscópico o en pilas en soluciones concentradas, pueden evaluarse los factores de actividad medio de las soluciones de HCl cuyas presiones de vapor se listan en la Tabla 14.10. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 14.15,

Tabla 14.15: *Factores de actividad medio de soluciones concentradas de HCl a 25℃*

m/ moles/Kg	4	5	6	7	8	9	10
p 10^4 / atm	0,235	0,6974	1,842	4,579	11,10	23,39	55,26
$\gamma_\pm$	1,74	2,38	3,23	4,36	5,95	7,97	10,61
$k_H 10^7$ / atm	4,85	4,92	4,90	4,93	4,90	4,55	4,91

La constante de Henry a 25℃ para esta sustancia va le

$K_H = p/m_2.\gamma_\pm^2.= (4{,}84 \pm 0{,}06)x10^{-7}$ atm (La desviación estándar $\sigma_{<x>}=\sigma/n^{1/2}$)

Para el caso de soluciones de HCl, la dependencia de la presión de vapor con m^2 se presenta en la Fig. 14.10.

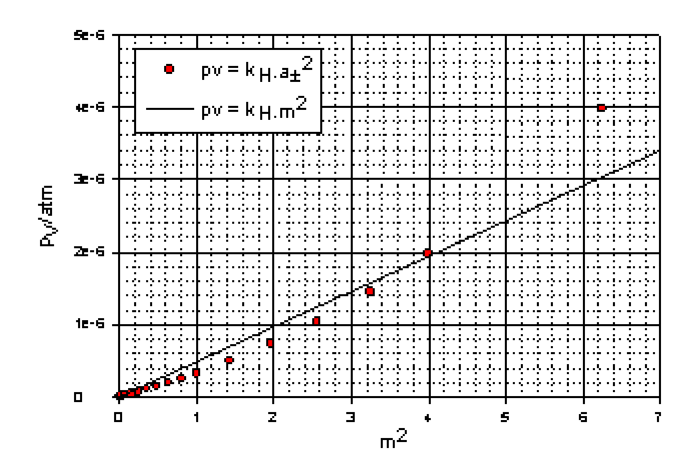


Fig. 14.10: *Dependencia de la p_V vs m^2 en soluciones de HCl.*

En soluciones diluidas, la presión de vapor debería ser proporcional al cuadrado de la molalidad, esto es, $p_V(HCl) = k_H.\ m^2$ pues $\gamma_\pm^2 \rightarrow 1$. Se observa esta tendencia a bajas concentraciones, apartándose fuertemente con el

aumento de la concentración. La constante de Henry (K_H) se obtiene extrapolando el comportamiento de soluciones diluidas hasta $m^{\varnothing}$ = 1 molal.

14.9.1 Comportamiento del factor de actividad medio de electrolitos en soluciones acuosas

Empleando la información obtenida previamente, se puede analizar el comportamiento del γ versus m para soluciones de HCl en un amplio intervalo de concentraciones. Es importante observar que el factor de actividad puede ser menor o mayor que la unidad dependiendo de las condiciones de concentración, tal como se observa en la Fig. 14.11, mientras que en la Fig. 14.12 se muestra la dependencia logarítmica del factor de actividad medio versus la raíz cuadrada de la concentración.

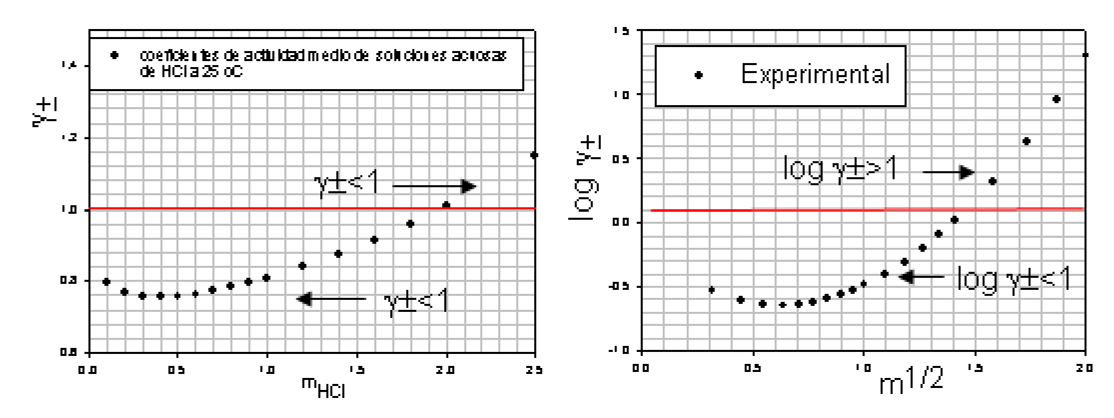


Fig. 14.11: Comportamiento de $\gamma_{\pm}$ versus m

Fig. 14.12: Comportamiento de log $\gamma_{\pm}$ versus $m^{1/2}$,

Los comportamientos previamente representados muestran tendencias entre el factor de actividad y la concentración.

En la Tabla 14.16 se listan valores de factores de actividad de distintos tipos de electrolitos (1:1, 1:2, 2:2 y 3:1) para observar el efecto de la concentración sobre los mismos. Los datos fueron tomados del CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 2008-2009, pág. 5-80 y siguientes. Los valores corresponden a determinaciones realizadas a 25°C y 1 atm.

Tabla 14.16: *Factores de actividad medios para distintos electrolitos en soluciones acuosas a 25℃ y distintas molalidades*

m/moles,kg^{-1}	Tipo de electrolito	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
HCl	1:1	0,796	0,767	0,756	0,755	0,757	0,763	0,772	0,783	0,795	0,809
$HClO_4$	1:1	0,803	0,778	0,768	0,766	0,769	0,776	0,785	0,795	0,808	0,823
$CaCl_2$	1:2	0,518	0,472	0,455	0,448	0,448	0,453	0,460	0,470	0,484	0,500
$CuSO_4$	2:2	0,150	0,104	0,0829	0,0704	0,0620	0,0559	0,0512	0,0475	0,0446	0,0423
$ZnSO_4$	2:2	0,150	0,140	0,0835	0,0714	0,0630	0,0569	0,0523	0,0487	0,0458	0,0435
$Cr(NO_3)_3$	1:3	0,319	0,285	0,279	0,281	0,291	0,304	0,322	0,344	0,371	0,401
$Cr_2(SO_4)_3$	2:3	0,0458	0,0300	0,0238	0,0207	0,0190	0,0182	0,0181	0,0185	0,0194	0,0208

En la Tabla 14.17 se listan valores de factores de actividad de electrolitos en un amplio intervalo de concentraciones, Observar que estos factores pueden ser muy superiores a la unidad en soluciones concentradas,

Tabla 14.17: *Factores de actividad medio a 25℃ y distintas molalidades*

m/moles.kg-1	0,001	0,002	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000	2,000	5,000	10,00	15,00
CuCl2	0,887	0,849	0,783	0,722	0,654	0,561	0,495	0,441	0,401	0,405	0,453	0,601	--	--
Cu(ClO4)2	0,890	0,854	0,795	0,741	0,685	0,613	0,572	0,553	0,617	0,892	2,445	--	--	--
Cu(NO3)2	0,888	0,851	0,787	0,729	0,664	0,577	0,516	0,466	0,431	0,456	0,615	2,083	--	--
FeCl2	0,888	0,850	0,785	0,725	0,659	0,570	0,509	0,462	0,443	0,500	0,782	--	--	--
HBr	0,966	0,953	0,930	0,907	0,879	0,837	0,806	0,783	0,790	0,872	1,167	3,800	33,4	--
$HClO_4$	0,966	0,953	0,929	0,906	0,878	0,836	0,803	0,776	0,769	0,826	1,055	3,100	30,8	323

En 1915, N.G. Lewis observó que esta dependencia podía mejorarse introduciendo un parámetro ad-hoc que denominó fuerza iónica I y al que definió como

$$I = \tfrac{1}{2} \sum_k m_k, z_k^2 \qquad \textbf{14.49}$$

Donde z_k es la valencia del k-ésimo ión y m_k su concentración (en soluciones diluidas, $m_k \sim c_k$),

A bajas concentraciones, propuso que

$$- \log \gamma_\pm \propto I^{1/2} \qquad \textbf{14.50}$$

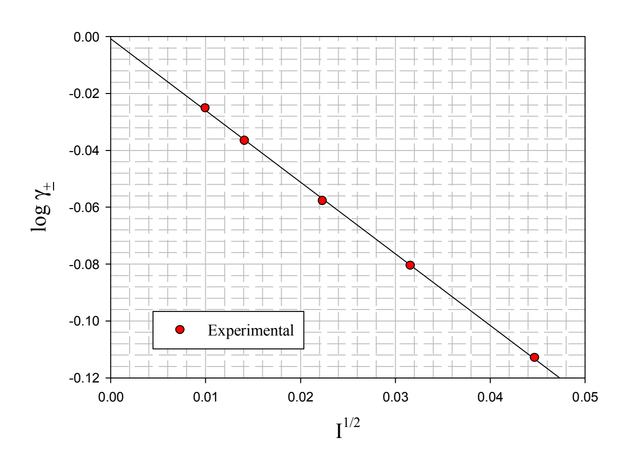


Fig. 14.13: *Comportamiento del log $\gamma_\pm$ vs $I^{1/2}$ para un electrolito 1:1.*

En la Fig. 14.13 se observa el comportamiento del logaritmo factor de actividad medio de HCl en soluciones acuosas a 25℃ como func ión de la raíz cuadrada de la fuerza iónica.

Los electrolitos cuyas cargas sean unitarias, se les denominará del tipo 1:1, y en esta categoría entran electrolitos tales como NaCl, KCl, HNO_3, etc. Electrolitos del tipo $BaCl_2$, se agruparán en la categoría 1:2, y así sucesivamente.

Para electrolitos del tipo 1:1, la fuerza iónica $I = \tfrac{1}{2} [m\times(1)^2+m\times(-1)^2]$ coincide con m, la molalidad de la sal.

El estudio del comportamiento experimental de los factores de actividad muestra que el log $\gamma_\pm$ depende además de las cargas de las especies involucradas, tal como se observa en el siguiente diagrama para distintos tipos de electrolitos, Estrictamente la dependencia propuesta por Lewis se cumple en

soluciones menores que 10^{-3} molal para electrolitos 1:1 y aún menores para los otros tipos de electrolitos,

Los electrolitos del tipo 2:1 incluyen por ejemplo a $BaCl_2$ entre otros, Para estos electrolitos, la fuerza iónica debe calcularse de la siguiente forma:

$$I = ½ \sum_k m_k \times z_k^2 = ½ [m_\oplus z_\oplus^2 + m_\ominus , z_\ominus^2]$$

Para una solución m molal $BaCl_2$, $m_\oplus$= m y $m_\ominus$= 2·m, Por lo tanto, la fuerza iónica será

$$I = ½ [m \times 2^2 + 2 \times m \times (-1)^2] = 3m$$

Un electrolito del tipo $CuSO_4$ entra en la categoría 2:2 y la fuerza iónica será

$$I = ½ [m \times 2^2 + m \times (-2)^2] = 4m$$

Debe observarse, que igualdad en las fuerzas iónicas no implica igualdad en las concentraciones, En consecuencia, los factores de actividad son fuertemente afectados por las cargas de las especies involucradas, no sólo en el valor de su fuerza iónica, sino también en el valor de la pendiente de este tipo de representaciones, Este comportamiento puede observarse en la Fig. 14.14.

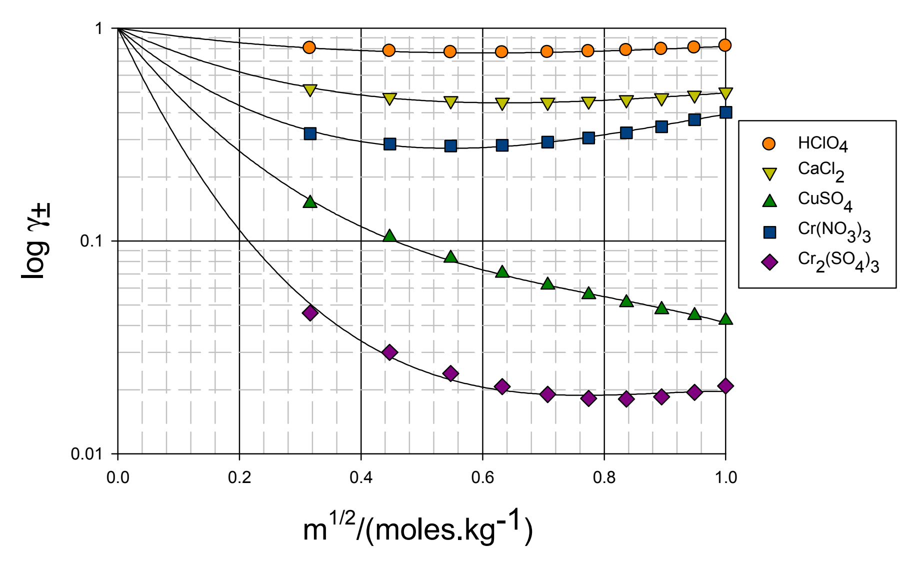


Fig. 14.14: *Comportamiento de $\gamma_\pm$ vs $I^{1/2}$ para distintos tipos de electrolitos. A mayor carga de los iones, menor $\gamma_\pm$.*

En general, la experiencia muestra que en soluciones diluidas:

$$\log \gamma_\pm \approx - C. |z_\oplus z_\ominus| I^{½} \qquad \textbf{14.51}$$

Las teorías que se proponen deben dar cuenta de este hecho experimental.

Es interesante comparar el comportamiento esperable para soluciones de electrolitos y no electrolitos en el mismo intervalo de concentraciones. En la Fig. 14.15 se esquematiza lo que se observa para los factores de actividad media $\gamma\pm$ y para los valores de γ de un no electrolito versus log m.

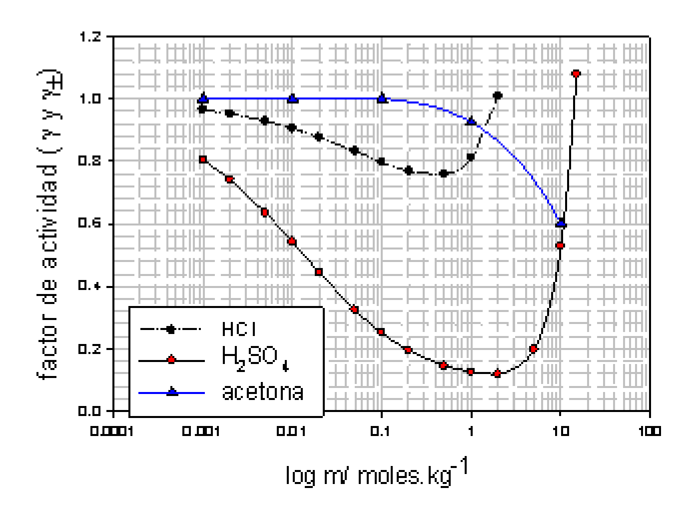


Fig. 14.15: *Factores de actividad de electrolitos y no electrolitos en agua a 25℃.*

En la Fig. 14.15 se observa que la presencia de iones en soluciones acuosas trae aparejado una variación más pronunciada en esta magnitud.

El comportamiento observado indica que los factores de actividad de los electrolitos se apartan rápidamente de la unidad, lo que pone de manifiesto el papel de fuerzas de interacción distintas a las que operan en las soluciones de no electrolitos (fuerzas del tipo dipolo-dipolo y/o fuerzas de Van der Waals).

14.10 Soluciones de electrolitos. Modelos e interpretación de los hechos experimentales

14.10.1 Aspectos generales

Los electrolitos en estado sólido pueden ser moleculares (como lo son el ácido acético, el ácido oxálico, etc.) o iónicos (como es el caso del NaCl, KCl, etc).

La disolución de estas sustancias en un solvente involucra procesos de tipo químico, en los que el solvente asiste en el proceso de formación de iones, como es el caso de la disolución de ácidos orgánicos en agua, para dar soluciones de baja conductividad eléctrica y por tal motivo son llamados electrolitos débiles (sólo cuando el solvente es agua). El proceso puede ser

visualizado de la siguiente forma:

$$R\text{-}COOH + H_2O \rightarrow RCOO^- + H_3O^+$$

En general, la extensión de la disociación depende fuertemente de la basicidad del solvente. En el caso descripto, existe una reacción química de transferencia de protones para generar el anión del ácido y el ión hidronio.

En el caso de electrolitos en los cuales los iones están preformados en el sólido, el proceso involucra mecanismos en lo que la solvatación/hidratación de los iones juega un papel significativo. La extensión de la solvatación (medido por el número de solvatación o el número de moléculas de solvente que están estadísticamente asociados a los iones en la solución), depende de varios factores, entre los cuales el tamaño del ión y su polarizabilidad juegan un papel importante. En general, los cationes suelen ser de tamaño menor a un anión, y esto determina que la extensión de la solvatación de los cationes sea mayor que en el caso de los aniones. Si se toman cationes de la misma carga, a mayor tamaño se observa una disminución del número de solvatación. En el caso de aniones simples, como Cl^-, Br^-, etc., el número de solvatación es bajo o nulo. En este proceso, la interacción entre una carga central y un dipolo, sea permanente (caso H_2O) o inducido, depende fuertemente de la inversa de la distancia, y cuanto mayor es el ión menor es la intensidad del campo eléctrico sobre la molécula del solvente y en consecuencia menor es la extensión de la interacción ión-solvente.

En una solución de un electrolito del tipo $C_{\nu\oplus}A_{\nu\ominus}$, que se disocia en iones de carga $z_\oplus$ y $-z_\ominus$, la energía libre por mol del electrolito en la solución, tal como se viera previamente, debe expresarse

$$G_m = \upsilon_+ \mu_+^{\varnothing} + \upsilon_- \mu_-^{\varnothing} + RT \ln m_+^{\upsilon+} m_-^{\upsilon-} + RT \ln \gamma_+^{\upsilon+} \gamma_-^{\upsilon-} \qquad \textbf{14.52}$$

Recordando que $\upsilon = \upsilon_+ + \upsilon_-$ es posible escribir después de un pequeño reordenamiento de términos:

$$G_m = \upsilon.[\mu_\pm^{\varnothing} + RT \ln m_\pm] + \upsilon.RT \ln \gamma_\pm \qquad \textbf{14.53}$$

Si el factor de actividad ***fuese unitario para todas las concentraciones***, el primer término entre corchetes en la Ec. 14.53 representará la energía libre de

la sustancia en una solución ideal. En consecuencia, el segundo término representará la desviación del comportamiento ideal como consecuencias de las interacciones.

$$G_m - \upsilon.[\mu_{\pm}^{\varnothing} + RT \ln m_{\pm}] = \upsilon.RT \ln \gamma_{\pm} \qquad \textbf{14.54}$$

Por lo tanto, $\upsilon.RT \ln \gamma_{\pm}$ contiene la información sobre la energía asociada a las interacciones **entre todas las especies**, a saber, entre los distintos tipos iones presentes en la solución, entre los iones y las moléculas del solvente, y las moléculas del solvente entre sí.

Es posible proponer modelos para describir este segundo término en términos de las interacciones intermoleculares e interiónicas.

De hecho, si se admitiese que la solución tiene una estructura similar a la de un sólido, donde los cationes están rodeados por un número definido de aniones y viceversa, con las moléculas del solvente embebidas dentro de esa estructura (sin ser aguas de cristalización), la energía $\upsilon.RT \ln \gamma_{\pm}$ debería ser entonces proporcional a la requerida para separar los iones de su "posición de equilibrio". La ecuación que describe este proceso es muy similar a la que se conoce como energía reticular, pero ahora la intensidad de la interacción entre los iones está disminuida en el valor de la constante dieléctrica del medio. Como la energía reticular contempla las interacciones de carácter culómbicas ($\phi \propto 1/r$, donde r es la "distancia" entre los iones en este modelo de "seudoestructura" cristalina), entonces en un volumen del orden de r^3 deberíamos tener al menos una molécula del electrolito, y si c es la concentración molar del electrolito por unidad de volumen, la "distancia" r debe ser proporcional a $c^{-1/3}$. Este resultado conduce a que $\upsilon.RT \ln \gamma_{\pm} \propto c^{-1/3}$. Este proporcionalidad se aparta de las observaciones experimentales previamente descriptas (la dependencia es con la raíz cuadrada de la fuerza iónica en soluciones diluidas).

En consecuencia, debe abandonarse la idea de una solución en la que cada ión está rodeado por sus contrapones, en una imagen similar a la observada en los cristales.

El modelo que ha conducido a una explicación satisfactoria de este problema fue propuesto por Peter Debye y E. Hückel en 1923. Su tratamiento es sencillo y requiere conocimientos básicos de electrostática. Describe adecuadamente

los hechos observados en soluciones diluidas y es uno de los modelos clásicos de la fisicoquímica, que se aplica a sistemas donde participan cargas en sistemas inorgánicos, orgánicos y biológicos.

14.10.2 Nociones básicas de electrostática. Ecuación de Poisson

Una relación fundamental en electrostática es la ecuación de Poisson, que permite calcular el potencial eléctrico asociado con una distribución de cargas ρ. El "balance" entre número de líneas de campo que entran y salen a través de un elemento de volumen en el cuál existe una densidad de carga ρ (resultantes de la existencia de cargas positivas y/o negativas que actúan como fuentes y/o sumideros de líneas de campo), está dado por:

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \qquad \textbf{14.55}$$

Donde ∇^2 es el Laplaciano $\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial y^2}$ y $\varepsilon = \varepsilon_0\, \varepsilon_r$ es la permitividad.

Esta ecuación se obtiene directamente de la ley de Gauss de la electrostática combinándola con el teorema de la divergencia.

Por la ley de Gauss, el número de líneas de campo que salen o ingresan a través de una superficie S, se tiene

$$\int_S \mathrm{E}.dS = \frac{q}{\varepsilon}$$

Donde la integral se toma sobre toda la superficie que encierra la carga q mientras que **E** es el vector campo eléctrico.

Como ρ es la densidad de carga, entonces la carga neta dentro de la superficie S, está dada por:

$$q = \int_V \rho.dV$$

Además, como el campo eléctrico (fuerza por unidad de carga) resulta del gradiente del potencial eléctrico según,

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi$$

$$\int_S \nabla\phi.dS = \frac{q}{\varepsilon}$$

Por el teorema de la divergencia, $\int_S \mathrm{E}.dS = \int_V \nabla E\, dV$

Como, (∇**E**) = - (∇)**(**$\nabla\phi$) = $\nabla^2\phi$

Reemplazando en el teorema de Gauss se obtiene:

$$-\int_V \nabla^2\phi\, dV = \int_V \frac{\rho}{\varepsilon} dV$$

La comparación de los integrandos, conduce a la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon}$$

En coordenadas esféricas, esta ecuación toma la forma

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}^2\left(r^2\frac{\partial\phi}{\partial r}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \qquad \textbf{14.56}$$

14.10.3 Ideas básicas previas para proponer un modelo de soluciones de electrolitos

Para desarrollar un modelo que tenga en cuenta los factores microscópicos relevantes en el comportamiento del factor de actividad de los electrolitos, se trabajará sobre las siguientes ideas:

- ✓ Sólo existen interacciones electrostáticas entre las partículas (interacciones culómbicas).
- ✓ Los iones se encuentran rodeados de otros según una distribución estadística de cationes y aniones, con una leve preeminencia de iones de carga opuesta y por moléculas de solvente. En una solución de NaCl, si un catión Na^+ está rodeado de esta distribución estadística de cargas, habrá un anión en exceso en la misma, confiriéndole una carga -1.
- ✓ Toda desviación de la idealidad se debe a las interacciones electrostáticas.

Por lo tanto, el coeficiente de actividad será la diferencia entre los potenciales químicos de las partículas con carga y las partículas sin carga, en otras palabras, el término υ, RT ln $\gamma_\pm$, pero ahora separados por contribuciones asociados con los cationes por un lado y por los aniones por el otro, es decir RT ln $\gamma_\oplus$ y RT ln $\gamma_\ominus$ respectivamente.

Para analizar el problema de la interacción ión-ión, se evaluará el cambio de

potencial químico resultante de un proceso realizado sobre un sistema, que inicialmente está constituido por partículas no cargadas y que en el estado final presentan la carga que tienen realmente en la solución. El cambio en el potencial químico resultante de este proceso de carga será la base para evaluar qué papel juegan las interacciones ión-ión en las desviaciones de la idealidad y por lo tanto obtener las contribuciones para cationes RT ln $\gamma_{\oplus}$ y para aniones RT ln $\gamma_{\ominus}$.

Este proceso puede estudiarse sobre la base del siguiente esquema presentado en la Fig. 14.16.

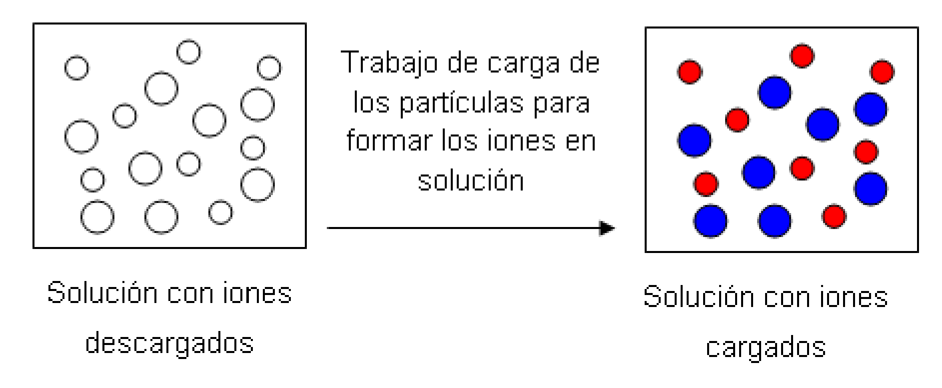


Fig. 14.16: *Esquematización del proceso de carga de iones en la solución.*

Sin embargo, en una primera etapa, estaremos interesados en evaluar las contribuciones individuales de cationes y aniones.

Una forma de conocer estas contribuciones, consiste en evaluar el cambio de energía libre que resulta de cargar *una única partícula* en presencia de todas las otras ya cargadas.

En lo que sigue, se indicará como se pueden estimar las contribuciones individuales. El análisis del cambio de potencial químico se basará en la función energía libre de Helmholtz. De esta manera, la energía libre total (A) puede ser separada en dos grandes contribuciones, una que describe la energía libre del sistema de partículas no cargadas (A') y la contribución que resulta de las interacciones electrostáticas (A"). Así,

$$\mathbf{A = A' + A''\ (N,V,T)} \qquad \mathbf{14.57}$$

Luego, el potencial químico de cada especie estará dado por la Ec. 14.58,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{N_j,V,T} = \left(\frac{\partial A'}{\partial N_i}\right)_{N_j,V,T} + \left(\frac{\partial A''}{\partial N_i}\right)_{N_j,V,T} \quad \textbf{14.58}$$

De esta manera, $\mu_i = \mu'_i + \mu''_i$, donde se debe verificar que

$$\mu_i = \mu^{\varnothing}_i + RT \ln (m_i/m^{\varnothing}) + RT \ln \gamma_i$$

$$\mu_i' = \mu^{\varnothing}_i + RT \ln (m_i/m^{\varnothing})$$

$$\mu''_i = RT \ln \gamma_i$$

El proceso de carga puede visualizarse de la siguiente manera. Consideremos una solución (hipotética) en la que existen N_j iones de la j-ésima especie y N_{i-1} de la especie, más una adicional sin carga. El trabajo de cargar esta partícula en presencia del conjunto debe llevar a la solución a N_i y N_j iones en total. Como N_i es un número muy grande podremos escribir:

$$\mu_i'' = \left(\frac{\partial A''}{\partial N_i}\right)_{N_j,V,T} = w_{carga,i} \approx \left(\frac{A''(N_i,N_j,V,T) - A''(N_{i-1},N_j,V,T)}{1}\right) \quad \textbf{14.59}$$

En esta ecuación, μ'' es el trabajo eléctrico reversible e isotérmico mientras que $w_{carga,i}$, es el trabajo que hay que realizar contra las fuerzas interiónicas (electrostáticas) para añadir un ión al sistema. Más aún, se dice que μ''_i (dividido N_0) es el trabajo realizado sobre el sistema para pasar de un estado en el que hay N_j y N_{i-1} iones interactuando electrostáticamente, mientras que una de las partículas de la especie i está descargada. Imaginemos que esta partícula se carga desde 0 hasta que la carga final es z_ie_0.

La contribución que buscamos calcular, μ''_i, es el trabajo de carga, $w_{carga,i}$, de la partícula en cuestión en presencia del resto de las interacciones. Si N_0 es el número de Avogadro, entonces $N_0.\mu''_i$ será el trabajo de carga por mol. Cuando una partícula se carga en presencia de las N-1 restantes, a medida que se avanza con el proceso, las partículas restantes se ajustan a la magnitud de la carga que se coloca sobre esa partícula de referencia. Esta redistribución de las cargas restantes, genera en la posición de ese ión en particular (ión central en este tratamiento) un potencial eléctrico que crece hasta un máximo.

Sea dq la cantidad de carga que se trae desde el infinito hasta la posición del futuro ión central. Como la carga de esta partícula se hallará entre q=0 (estado

inicial) y $q=z.e_0$ (estado final), entonces el *potencial eléctrico en la posición de esta partícula crecerá de manera proporcional al valor de q*.

Si ϕ(r=0, q) es el valor del potencial eléctrico en la posición del "ión central", entonces

ϕ(r=0, q) = ***a***.q, donde ***a*** es una constante de proporcionalidad entre el potencial y la carga que se coloca sobre el ión.

El trabajo de carga, por definición, será

$$\delta w = \phi(r=0,\ q).dq = \mathbf{a}.q.dq$$

Luego, el trabajo requerido para cargar esta partícula desde cero hasta $z.e_0$, es

$$\frac{1}{2}a\left(z\,e_0\right)^2 = \frac{1}{2}\phi(r=0).z\,e_0$$

Como este trabajo, por mol está relacionado con el apartamiento de la idealidad, debido a la existencia de estas interacciones, entonces para una especie k-ésima (catión o anión), tendremos

$$RT\ln\gamma_k = \frac{1}{2}\phi(r=0).z_k\,e_0 \qquad \mathbf{14.60}$$

En consecuencia, la contribución al factor de actividad será calculable si se conoce el valor del potencial ϕ(r=0) o de manera equivalente***, la expresión matemática del potencial eléctrico en la posición del ión central.***

El objetivo de la teoría de Debye-Hückel es hallar una expresión teórica para el factor de actividad γ_k a partir del conocimiento del potencial eléctrico en la posición de este ión, ϕ(r=0).

14.11 Teoría de Debye-Hückel. Ley límite de Debye-Hückel

Una solución de un electrolito es un sistema complejo para su tratamiento. En efecto, debemos tener en cuenta tanto los aspectos de la estructura de la solución como los distintos tipos de interacción entre las partículas presentes. Se pueden destacar los siguientes aspectos:

- ✓ La solución consta de iones solvatados y de moléculas de solventes, en constante agitación térmica, lo que conduce a una distribución aleatoria de partículas.

- ✓ La solución no posee la misma estructura que caracteriza a un electrolito en estado sólido,
- ✓ Las constantes dieléctricas del solvente y de la solución son diferentes, siendo esta última función de la concentración de iones, de sus respectivas cargas y de su naturaleza,
- ✓ Las interacciones entre iones y moléculas de solventes cubren una amplia gama, que abarcan desde las interacciones carga-carga, carga-dipolo, dipolo-dipolo, etc.

La teoría que se desarrolle debe tener como uno de sus objetivos el cálculo del potencial electrostático en la posición de cada ión (que a su vez es un ión central) para ser empleado en la Ec. 14.60.

Como estas soluciones constituyen sistemas en equilibrio, la teoría que ataque el problema debe ser de carácter termodinámico aplicada a sistemas que contienen partículas cargadas en fase homogénea.

Fueron Peter Debye y W. Hückel quienes en la década de 1920 plantearon un modelo satisfactorio para interpretar el comportamiento de las soluciones de electrolitos, ***que por su simplicidad y capacidad descriptiva*** se continúa aplicando con éxito, a pesar de las distintas modificaciones y tratamientos más elaborados que se han formulado desde esos años.

Como en todo modelo, debemos realizar algunas consideraciones o suposiciones que nos permitan aplicar las leyes de la física y de la química, y cuya sencillez nos conduzca a soluciones que deben ser contrastadas con las evidencias experimentales.

14.11.1 Suposiciones simplificadoras. Concepto de ión central

Para desarrollar el modelo, se admitirá que:

✓ Los iones son cargas puntuales (no tienen volumen), lo que permite considerar únicamente potenciales de simetría central (solo dependen de la distancia y no de las orientaciones relativas entre estas partículas),

✓ El solvente se considerará un soporte dieléctrico continuo (sin estructura

molecular discreta), caracterizado por una constante dieléctrica uniforme. La constante dieléctrica de la solución es igual a la del solvente puro,

✓ La energía de interacción electrostática $z_k|e_0\phi(r)$, es menor que la energía térmica, determinando que a la tendencia a ordenarse los iones en razón de sus cargas, aparece un desorden intrínseco asociado con el movimiento térmico de las moléculas del medio, es decir $|z_k|e_0\phi(r)<kT$,

✓ Los electrolitos fuertes están totalmente disociados a todas las concentraciones.

Cada ión estará rodeado de una distribución de carga, por lo que se elegirá un ión (al azar) de la solución como **ión central**. De hecho hay tantos iones centrales como iones estén presentes en la solución.

Sobre este **ión central**, se ubicará un sistema de coordenadas "solidario" al ión. En este caso elegiremos un catión de carga $z_{\oplus}e_0$. La Fig. 14.17 esquematiza este sistema de coordenadas.

El potencial eléctrico en este elemento será la suma de dos contribuciones, la que genera el ión central y la que proviene de los N-1 iones (cationes y aniones) restantes. Este último potencial será llamado el potencial de la atmósfera iónica $\phi_{atm}(r)$. Posteriormente justificaremos el nombre.

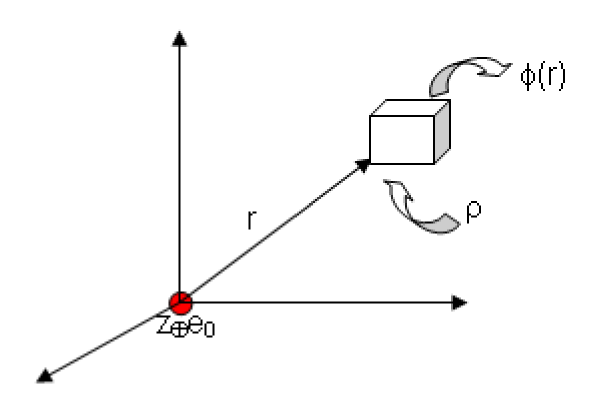


Fig. 14.17: *La densidad de cargas en elemento de volumen indicado en la figura tendrá el efecto de apantallar parcialmente el campo creado por el ión central.*

Este potencial $\phi_{atm}(r)$ variará con la distancia r desde el ión central y con la concentración de partículas. Así, cuando $r \rightarrow \infty$, tanto el potencial creado por la atmósfera iónica como por el ión se anulan, independientemente de la

concentración del electrólito. Pero, si se considera el elemento de volumen esquematizado en la Fig. 14.17, pero ahora la concentración del electrolito m→0, solamente el ión central contribuirá al potencial eléctrico en dicho elemento de volumen. Entonces,

$$\phi(r) = \phi_{ión}(r) + \phi_{atm}(r) \qquad \textbf{14.61}$$

Considerando que el potencial eléctrico generado por el ión central tiene simetría esférica y su valor dependerá solamente de la distancia y no de la orientación relativa del elemento de volumen en la Fig. 14.17, se trabajará con un sistema de coordenadas esféricas, cuyo origen de coordenadas será coincidente con la posición de un ión de carga z_ie_0. Luego, el potencial eléctrico $\phi_{ión}(r)$ generado por este ión puede escribirse simplemente como

$$\phi(r) = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon r} \qquad \textbf{14.62}$$

En esta ecuación, $\mathbf{e_0}$ es magnitud de la carga elemental ($1{,}602 \times 10^{-19}$ culombios) y la permitividad del medio es $\varepsilon = \varepsilon_0\, \varepsilon_r$.

El tratamiento que se desarrollará permitirá obtener $\phi(r) = \phi_{ión}(r) + \phi_{atm}(r)$. Para aplicar la Ec. 14.60 será necesario conocer el potencial $\phi_{atm}(r)$ y conocer su valor para $\phi_{atm}(r=0)$, ya este es el que resulta del proceso de ordenamiento que introduce cada ión central sobre los N-1 iones restantes.

Si se puede evaluar este potencial $\phi_{atm}(r=0)$, tendremos la expresión requerida para calcular el trabajo de carga de una partícula en presencia de las N-1 restantes y en consecuencia la contribución electrostática al factor de actividad de cada ión.

Tal como se indicara en la sección 14.10.1, el potencial eléctrico cumple con la ecuación de Poisson, $\nabla^2\phi = -\dfrac{\rho}{\varepsilon}$.

Considerando la simetría esférica de la distribución del potencial eléctrico, la ecuación se puede expresar en coordenadas esféricas. En estas coordenadas, la ecuación anterior se reduce a:

$$\nabla^2\phi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\phi}{\partial r}\right) = \frac{\partial^2\phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\phi}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\phi)}{\partial r^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \qquad \textbf{14.63}$$

Para resolver esta ecuación diferencial, es necesario ***evaluar la densidad de carga en cada elemento de volumen alrededor de un ión central elegido al azar.***

14.11.2 Cálculo de la densidad de carga ρ

Si $ñ_{\oplus}$ es la densidad de cationes (número de cationes/unidad de volumen) y $ñ_{\ominus}$ es la densidad de aniones (número de aniones/unidad de volumen) presentes a la distancia r desde el ión central, entonces

$$\rho = z_{\oplus}\mathbf{e_0}ñ_{\oplus} - z_{\ominus}\mathbf{e_0}ñ_{\ominus} \qquad \textbf{14.64}$$

Si el ión central es un catión, ρ será negativa. La inversa vale para el caso en que el ión central sea un anión.

A la distancia r, la energía requerida para traer un ión de carga $z_i\mathbf{e_0}$ está dada por

$+ z_{\oplus}\mathbf{e_0}\phi(r)$ si es un catión

$- z_{\ominus}\mathbf{e_0}\phi(r)$ si es un anión

Se admitirá que la distribución de carga es aleatoria y que ésta cumple con la ley de distribución Boltzmann:

$$\tilde{n}_i(r) = \frac{N_i(r)}{V} = \tilde{n}_i(r \to \infty)\exp\left[-\frac{w_i(r)}{kT}\right] \qquad \textbf{14.65}$$

En esta expresión, w_i es el trabajo electrostático necesario para traer la carga de magnitud $z_i\mathbf{e_0}$ desde infinito al elemento de volumen ubicado a la distancia r donde el potencial ϕ es generado por el ión y la atmósfera (Fig. 14.17). Para simplificar la notación llamaremos a n_i (r → ∞) = n^0_i. El trabajo eléctrico será $w_i(r) = z_i\mathbf{e_0}\phi(r)$.

Existen dos condiciones de borde que se deben cumplir, a saber

$$\begin{cases} \phi(r) \to 0 & \text{para } r \to \infty \\ \dfrac{\partial\phi(r)}{\partial r} \to 0 & \text{para } r \to \infty \end{cases}$$

Reemplazando en la expresión de ρ(r) las densidades de carga evaluadas

según la ley de distribución de Boltzmann se obtiene la siguiente ecuación:

$$\rho(r) = \sum z_k e_0 \frac{N_i(r)}{V} = \sum z_k e_0 \tilde{n}_k^0 \exp\left[-\frac{z_k e_0 \phi(r)}{kT}\right] \qquad \textbf{14.66}$$

En electrostática, cada carga contribuye al potencial en un punto, pero esto no se cumple en esta relación, donde la dependencia es exponencial.

Si se introduce la hipótesis $\frac{z_k e_0 \phi(r)}{kT} << 1$, el exponente puede desarrollarse en serie recordando que $e^{-x} = 1 - x + x^2/2...$ con $x = \frac{z_k e_0 \phi(r)}{kT}$. Pero como x <<1, el término $x^2/2$ y los siguientes serán menores que x y no se tendrán en cuenta. Luego,

$$\rho(r) = \sum z_k e_0 \tilde{n}_k^0 \exp\left[-\frac{z_k e_0 \phi(r)}{kT}\right] = \sum z_k e_0 \tilde{n}_k^0 \left[1 - \frac{z_k e_0 \phi(r)}{kT}\right] = \sum z_k e_0 \tilde{n}_k^0 - \sum \frac{(z_k e_0)^2 \tilde{n}_k^0 \phi(r)}{kT}$$

La suma $\Sigma z_i \mathbf{e}_0 \tilde{n}^0_i$ debe ser cero por la condición de electroneutralidad de la solución, Entonces,

$$\rho(r) = -\sum \frac{(z_k e_0)^2 \tilde{n}_k^0 \phi(r)}{kT} \qquad \textbf{14.67}$$

Esta expresión se suele identificar como la "***ecuación de Boltzmann linealizada***". Observe que la suma se extiende sobre las especies, de manera que puede escribirse

$$\rho(r) = -\frac{e_0^2 \phi(r)}{kT} \sum z_k^2 \tilde{n}_k^0$$

En esta última ecuación aparece el factor $\Sigma z_k^2 \tilde{n}_k^0$ que contiene el embrión de la fuerza iónica ya definida como ½ $\Sigma z_k^2 m_k$. La fuerza iónica puede interpretarse como una medida de la densidad de carga por unidad de potencial.

Reemplazando la expresión hallada para ρ(r) en la ecuación de Poisson (Ec. 14.56), se obtiene la denominada ***ecuación de Poisson- Boltzmann***:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2 r\phi}{\partial r^2} = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon} = \frac{e_0^2 \phi(r)}{\varepsilon kT} \sum z_k^2 \tilde{n}_k^0 \qquad \textbf{14.68}$$

Los términos que no dependen de la distancia pueden agruparse en un único factor que designaremos κ^2. Este factor jugará un papel importante en la descripción de las propiedades de soluciones de electrolitos, tanto en

condiciones de equilibrio termodinámico como en condiciones levemente alejadas de ese equilibrio (conducción eléctrica por ejemplo),

$$\kappa^2 = \frac{e_0^2}{\varepsilon kT}\sum z_k^2 \tilde{n}_k^0 \qquad \textbf{14.69}$$

Luego, ρ(r) = - $\kappa^2 \varepsilon \phi$(r). La ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann toma la forma:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2 r\phi}{\partial r^2} = \kappa^2 \phi(r) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 r\phi}{\partial r^2} = \kappa^2 r\phi(r) \qquad \textbf{14.70}$$

La solución general de esta ecuación es:

$$r\phi(r) = C_1 \exp[-\kappa r] + C_2 \exp[\kappa r]$$

En esta ecuación, C_1 y C_2 son constantes a determinar a partir de las condiciones de borde que debe satisfacer el potencial. Recordando que el potencial tiende a cero cuando r → ∞, puede observarse que la solución exp(κr) es divergente en este límite. Este comportamiento obliga a que C_2 = 0. Luego, la solución toma la forma:

$$r\phi(r) = C_1 \exp[-\kappa r] \qquad \textbf{14.71}$$

La segunda condición de contorno tiene en cuenta que el potencial eléctrico en un punto es la suma del potencial generado por el ión central y el potencial del conjunto de N-1 iones restantes. Pero el potencial φ(r) = $\phi_{ión}$(r)+ϕ_{atm}(r) depende de la concentración a través del parámetro κ. Cuando la concentración tiende a cero, el potencial eléctrico ϕ_{atm}(r) tiende a cero (no hay iones presentes pues κ = 0), pero no así potencial que genera el ión central a la distancia r,

$$\phi(r) = \frac{C_1}{r}\exp[-\kappa r] = \phi_{ión}(r) + \phi_{atm}(r) = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon}\frac{1}{r} \qquad \textbf{14.72}$$

Luego, a dilución infinita,

$$\underset{\kappa \to 0}{lím}\,\phi(r) = \frac{C_1}{r}\underset{\kappa \to 0}{lím}\exp[-\kappa r] = \phi_{ión}(r) + \underset{\kappa \to 0}{lím}\,\phi_{atm}(r) = \phi_{ión}(r) = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon}\frac{1}{r}$$

Por lo tanto,

$$\phi(r, \kappa = 0) = \frac{C_1}{r} = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon}\frac{1}{r} \quad \Rightarrow \quad C_1 = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon} \qquad \textbf{14.73}$$

Reemplazando, se obtiene la expresión general del potencial eléctrico a la distancia r del ión central para una solución de una concentración dada,

$$\phi(r) = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon r}\exp[-\kappa r] \qquad \textbf{14.74}$$

Como ρ(r) = - κ^2 ε ϕ(r), resulta:

$$\rho(r) = -\frac{\kappa^2 z_k e_0}{4\pi r}\exp[-\kappa r] \qquad \textbf{14.75}$$

*Obsérvese que la densidad de carga es de signo opuesto a la carga del ión central. Este resultado no es inesperado, pues al elegir un ión de un signo dado en una solución eléctricamente neutra, la distribución de carga en su entorno es de signo igual y opuesto (de otra forma no se cumple el principio de electroneutralidad)***.**

La densidad de carga a la distancia r, depende tanto de la distancia, como de la concentración y de la carga. En los siguientes esquemas de la Fig. 14.18 se representa el comportamiento de la densidad de carga en distintas condiciones,

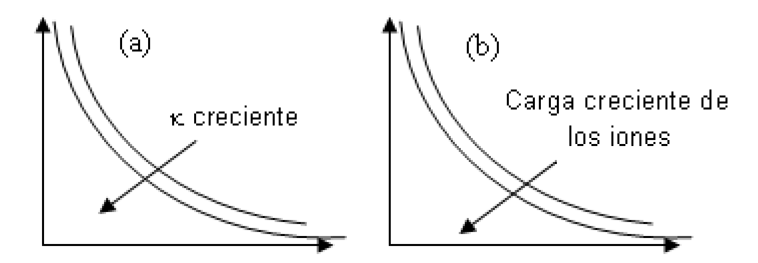


Fig. 14.18: *Comportamiento esquematizado de la densidad de carga descripta por las Ec. 14.75 (a) z_k de los iones fijos y a distintas concentraciones (b) Concentración constante, variación en la carga del ión central.*

14.11.3 Cálculo del potencial generado por la distribución estadística de cargas (atmósfera iónica)

Tal como se indicara previamente, el potencial eléctrico a la distancia r del ión central es suma de dos contribuciones, la generada por el ión y la generada por la distribución estadística de cargas *que denominamos de ahora en más la atmósfera iónica*.

$$\phi(r) = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon r}\exp[-\kappa r] = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon r} + \phi_{atm}(r)$$

Reordenando la ecuación previa, se obtiene la expresión para el potencial generado por la atmósfera iónica,

$$\phi_{atm}(r) = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon r}\left(\exp[-\kappa r] - 1\right) \qquad \textbf{14.76}$$

El comportamiento del potencial eléctrico como función de las cargas de los iones a concentración constante y como función de la concentración para un mismo electrolito, es similar a la esquematizada previamente.

Puede observarse que el potencial eléctrico a una distancia r del ión central decrece a medida que aumenta la concentración para un mismo tipo de electrolito. Esto significa que el número de líneas de fuerza que ingresan a través de un casquete esférico limitado entre r y r+dr (recordar que el problema tiene simetría esférica) no es igual al número de éstas que salen del casquete, ya que existe un sumidero de líneas de campo o una fuente de ellas. Esto significa que el apantallamiento de la carga del ión central se vuelve más importante cuanto mayor es la concentración de iones o cuanto mayor es la carga de éstos.

Pero el objetivo del análisis previo es la evaluación del potencial eléctrico en la posición del ión central, esto es, en r = 0.

Para ello, debe analizarse el comportamiento de este potencial en ese límite,

$$\lim_{r \to 0} \phi_{atm}(r) = \phi_{atm}(0) = \frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon} \lim_{r \to 0} \frac{(\exp[-\kappa r]-1)}{r} \qquad \mathbf{14.77}$$

Este es un problema típico de un límite del tipo 0/0. Para resolverlo, conviene desarrollar la exponencial en serie y luego tomar el límite correspondiente:

$$\exp[-\kappa r] = 1 - \kappa r + ½ (\kappa r)^2 - 1/3.(\kappa r)^3 + ..$$

Reagrupando, $\lim_{r \to 0} \frac{(\exp[-\kappa r]-1)}{r} = \lim_{r \to 0} \frac{\left(1-\kappa r+\frac{1}{2!}(\kappa r)^2-\frac{1}{3!}(\kappa r)^3+...-1\right)}{r} = -\kappa$

Luego, el potencial eléctrico creado por la atmósfera sobre el ión central toma la forma:

$$\phi_{atm}(0) = -\frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon}\kappa \qquad \mathbf{14.78}$$

Este potencial eléctrico es el punto de partida para evaluar los coeficientes de actividad.

Debe observarse que el potencial de la atmósfera iónica en la posición del ión central ϕ_{atm}, no depende de r, pero sí de la concentración a través de κ. Como κ tiene unidades de la inversa de una distancia, esta última ecuación puede reescribirse de la siguiente forma

$$\phi_{atm}(0) = -\frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon\left(\frac{1}{\kappa}\right)} = -\frac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon\kappa^{-1}} \qquad \textbf{14.79}$$

Como z_k**e_0** es la carga del ión central, se concluye que el potencial eléctrico generado sobre él es *equivalente al que debería observarse si una carga de signo igual y opuesto al ión central se coloca a la distancia 1/*κ*. La magnitud* κ^{-1} *es una distancia característica del sistema y se la denomina radio de la atmósfera iónica o radio de Debye* r_D*.*

La Fig. 14.19 esquematiza como puede interpretarse la Ec. 14.79,

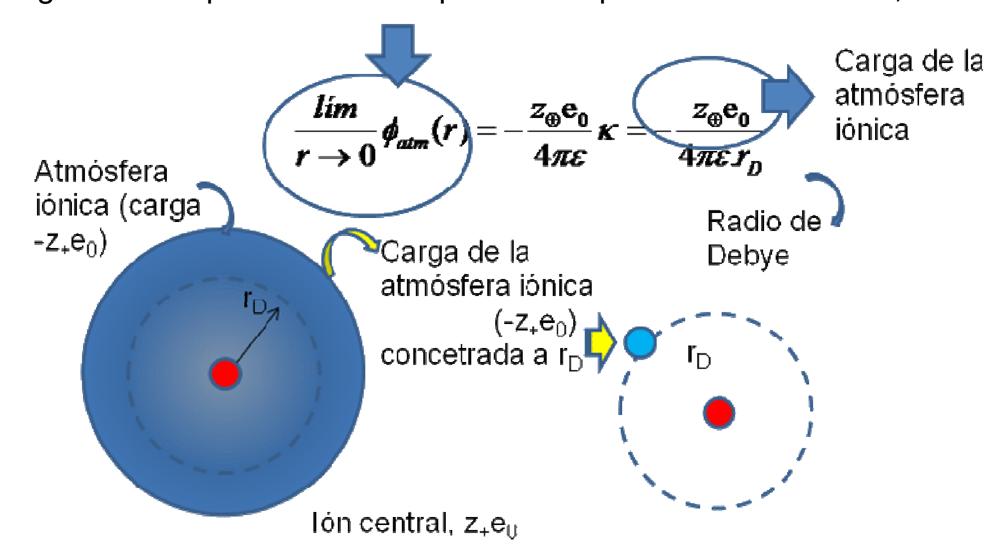


Fig. 14.19: *La densidad de carga se extiende en todo el espacio alrededor del ión central. La carga de esta atmósfera concentrada en una carga de signo igual y opuesto, genera sobre el ión central el mismo potencial que toda la atmósfera.*

Una interpretación alternativa para 1/κ *se origina en la simetría esférica de la atmósfera. Si se distribuye la carga* $-z_k e_0$ *sobre una esfera de radio igual a* κ^{-1}*, el potencial eléctrico que produciría sobre el ión central es el mismo que el que produce toda la atmósfera sobre el mismo ión.*

El radio de Debye es un parámetro relevante en una solución de un electrolito a una temperatura, concentración dada y en un solvente de constante dieléctrica ε_r *determinado***.**

14.11.4 Distribución de la carga en la atmósfera iónica

A partir de la densidad de carga, ρ(r), se puede calcular el elemento de carga dq(r) para un elemento de volumen dV esférico cuyo radio se encuentra entre r

y r + dr, esto es, dV=4πr^{2}dr. Luego, dq(r) = ρ(r)4πr^{2}dr.

Hemos visto que $\rho(r) = -\frac{\kappa^2 z_k e_0}{4\pi r}\varepsilon \exp[-\kappa r]$.

Reemplazando, $dq(r) = -\kappa^2 z_k e_0\, r\, e^{-\kappa r}\ dr$

Integrando esta expresión entre cero e infinito,

$$q_{atm} = -\int_0^\infty \kappa^2 z_k e_0\, e^{-\kappa r} r\, dr$$

La integración por partes, conduce al resultado q_{atm} = -z_j $\mathbf{e_0}$. Nótese que la carga de la atmósfera es independiente de r y es igual en magnitud pero de signo opuesto a la del ión central.

Debido al carácter estadístico de la distribución de carga, nos interesa conocer cómo está distribuida la carga alrededor de un ion central. Esta distribución, dada por $\frac{\partial q_{atm}(r)}{\partial r}$,

$$\frac{\partial q_{atm}(r)}{\partial r} = -z_k e_0\, r\, e^{-\kappa r} \qquad \textbf{14.80}$$

Esta función es el producto de una variable (r) que crece linealmente y una exponencial que decrece simultáneamente ($e^{-\kappa \cdot r}$). Este comportamiento muestra la presencia de un máximo y esto se cumple para r = κ^{-1}, es decir al radio de Debye.

El comportamiento de la función de distribución de la carga [dq(r)/dr] alrededor del ión central se representa cualitativamente en la Fig. 14.20 a y b.

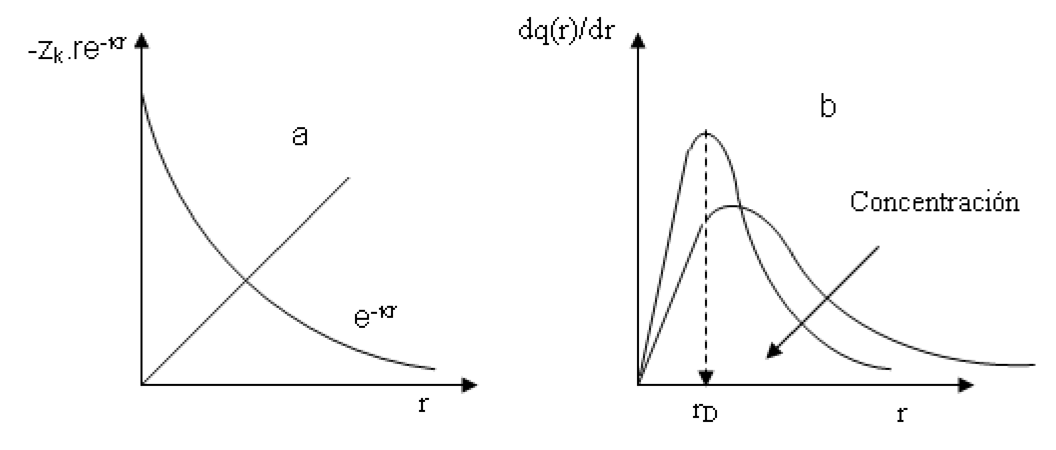


Fig. 14.20: *Comportamiento de la distribución de carga en casquetes esféricos de espesor r y r+dr por unidad de espesor del mismo (Eq. 14.80)*

Debe ahora prestarse atención a los siguientes resultados:

- ✓ El área total bajo cualquiera de estas funciones de distribución de las cargas es siempre igual y de signo opuesto a la del ión central,
- ✓ El radio de Debye o de la atmósfera iónica disminuye con el aumento de la concentración. Esto significa que el ión se halla más apantallado por la distribución de carga. Por esta razón, también a este parámetro r_D suele llamársele radio de apantallamiento.

14.11.5 Expresión del radio de Debye en términos de la fuerza iónica I

Ya hemos visto que $\kappa^2 = (\mathbf{e_0}^2/\varepsilon kT)\ \Sigma z^2{}_i \tilde{n}^0{}_i$. En esta última relación puede introducirse la fuerza iónica I. Como ñ es la densidad de partículas, esto es iones de un tipo dado por unidad de volumen, es fácil relacionarlo con la concentración de iones. Si la concentración se expresa en términos de las molalidades de los iones, en soluciones diluidas debería verificarse que $\tilde{n}_k{}^0 \approx N_0.c_k$, donde N_0 es el número de Avogadro y $c_k \approx m_k$ es la concentración del ión k-ésimo en moles por dm^3. En el caso de expresar c en unidades de molalidad, entonces debe cumplirse que $\tilde{n}_k{}^0 \approx N_0 c_k/1000$.

Manteniendo la expresión de la concentración en moles por dm^3 de solución,

$$\kappa^2 = \frac{e_0^2}{\varepsilon kT}\sum z_k^2 \tilde{n}_k^0 = \frac{N_0 e_0^2}{\varepsilon kT}\sum z_k^2 c_k^0 = \frac{N_0 e_0^2}{\varepsilon kT}.2I \qquad \mathbf{14.81}$$

En el caso de trabajar en unidades de molaridad (M), hay que introducir el factor 1 dm^3=10 cm^3 para expresar el cambio de unidad de concentración,

Finalmente, el radio de Debye estará dado por

$$\kappa^{-1} = r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2N_0 e_0^2}}.\frac{1}{\sqrt{I}} \qquad \mathbf{14.82}$$

Para el caso de agua, donde la constante dieléctrica vale 78,54 y la carga elemental $\mathbf{e_0}$=1,602x10^{-19} culombios, debe obtenerse la siguiente expresión para el radio de Debye a 298 K

$$\kappa^{-1} = r_D = \frac{3{,}04\times 10^{-10}}{\sqrt{I}} m \quad (m = metros) \qquad \mathbf{14.83}$$

Cuando la fuerza iónica tiende a cero (dilución infinita), el radio de Debye tiende a infinito, y en estas condiciones el potencial sobre la posición del ión central se anula.

En la Tabla 14.18 se listan valores de radios de Debye para distintos tipos de electrolitos en agua, a 298 K y diferentes concentraciones.

Tabla 14.18: *Radios de Debye calculados en soluciones acuosas a 25°C para distintos tipos de electrolitos*

c / M	Tipo de electrolito			
	1:1	1:2	2:2	1:3
10^{-4}	304	176	152	124
10^{-3}	96	55,5	48,1	39,3
10^{-2}	30,4	17,6	15,2	12,4
10^{-1}	9,6	5,5	4,8	3,9

El cálculo del radio de Debye fue realizado considerando que la concentración molar era similar a la molalidad. Esto no es estrictamente válido, y en todo caso debería considerarse la densidad de la solución δ_{sol}.

En este caso, $ñ_k^0 = m_k\ N_0\ \delta_{sol}$ y, en términos de la fuerza iónica I, debe cumplirse

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_0 e_0^2 \delta_{sol}}{\varepsilon kT}}.\sqrt{I} = B.\sqrt{I} \qquad \textbf{14.84}$$

Para el caso de agua como solvente, el valor de B = 3,291 x 10^9 m^{-1} $(molal)^{-1/2}$ y el radio de Debye coincide con el estimado previamente en soluciones diluidas.

Una manera de visualizar las dimensiones de un radio de Debye, es compararlo con el diámetro aparente (de van der Waals) de una molécula de agua ($2,82x10^{-10}$ m=2,82 Å, 1Å= 10^{-10} m). La distancia que hay entre el ión central y la carga de signo igual y opuesto a la del ión central colocada el radio de Debye, en una solución 10^{-4} M de NaCl es del orden de unos 110 diámetros moleculares de una molécula de agua. En estas condiciones, el medio visto desde el solvente es prácticamente un medio continuo. En una solución de concentración 10^{-1}, supuesto válido el modelo, es de aproximadamente 3 a 4

diámetros moleculares de una molécula de agua. En estas condiciones, la imagen cambia profundamente y esto determinará que las hipótesis formuladas previamente colapsen. En particular, comenzarán a ser importantes el tamaño de los iones, que fueron considerados puntuales.

14.11.6 Cálculo del factor de actividad medio $\gamma_\pm$. Ley límite de Debye-Hückel.

El trabajo asociado con la carga de un k-ésimo ión en presencia de los otros puede calcularse de manera más elegante que la dada en la introducción a este tema (Ver Ec. 14.64). Así, el trabajo eléctrico para mover una carga dq ***contra*** un potencial ϕ_{atm}(r) es:

$$\delta w_{carga,k} = \phi_{atm}\, dq$$

Aquí dq = $z_k \mathbf{e_0} d\xi$, donde ξ es el grado de avance, $0 < \xi < 1$

Por lo tanto, $0 < q < z_k \mathbf{e_0}$

Recordando la expresión del potencial $\phi_{atm}(0) = -\dfrac{z_k e_0}{4\pi\varepsilon\kappa^{-1}}$ se obtendrá:

$$w_{carga,k} = \int \delta w = -\int_0^1 \frac{(z_k e_0)^2}{8\pi\varepsilon\kappa^{-1}} d\xi = -\frac{(z_k e_0)^2}{8\pi\varepsilon\kappa^{-1}} \qquad \textbf{14.85}$$

La contribución de un mol de iones al potencial químico se obtiene multiplicando esta última por N_0,

$$\mu'' = RT \ln \gamma_k = N_0 w_{carga,k} - \frac{N_0 (z_k e_0)^2}{8\pi\varepsilon\kappa^{-1}} = -\frac{N_0 (z_k e_0)^2}{8\pi\varepsilon} B.\sqrt{I} = -A'.z_k^2 \sqrt{I} \qquad \textbf{14.86}$$

A' es una constante que depende de la permitividad del medio (constante dieléctrica) y de la temperatura.

$$\ln \gamma_k = -\frac{A'}{RT}.z_k^2 \sqrt{I} \qquad \textbf{14.87}$$

En esta ecuación $A' = \dfrac{N_0 (z_k e_0)^2}{8\pi\varepsilon} \dfrac{B}{RT}$. En general, la Ec. 14.87 se escribe en términos del logaritmo decimal. Así se obtiene

$$\log \gamma_k = -A.z_k^2 \sqrt{I} \qquad \textbf{14.88}$$

Esta expresión logarítmica para el factor de actividad de la k-ésima especie servirá de base para expresar ***la ley límite de Debye-Hückel***. Sin embargo,

los factores de actividad de iones individuales no se pueden evaluar. Será necesario discutir cómo se expresa el factor de actividad medio, que es la magnitud que se mide experimentalmente.

En general, el factor A es una función de la temperatura y de las propiedades dieléctricas del medio.

$$A = \frac{C}{(\varepsilon T)^{3/2}} \qquad \textbf{14.89}$$

Reemplazando C por las constantes que intervienen en su expresión, se puede escribir la siguiente expresión para A,

$$A / m^{\frac{3}{2}} mol^{-\frac{1}{2}} = \frac{5{,}7706 \times 10^4}{(\varepsilon T)^{3/2}} \quad \equiv \quad A / dm^{\frac{3}{2}} mol^{-\frac{1}{2}} = \frac{1{,}8248 \times 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \quad \equiv \quad A / cm^{\frac{3}{2}} mol^{-\frac{1}{2}} = \frac{5{,}7706 \times 10^7}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

Para agua a 298 K, A = 0,50925 $dm^{3/2}$ $mol^{-1/2}$.

Existe para cada ión en la solución una expresión como la que indica la Ec. 14.88. Pero a partir de ella se encuentra la expresión correspondiente para el factor de actividad medio, $\gamma_{\pm}$, que sí se puede medir en el laboratorio como ya se ha discutido.

Hemos visto que $\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\oplus}^{\nu\oplus}.\gamma_{\ominus}^{\nu\ominus}$. Si se toma el logaritmo de esta ecuación, se obtiene

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu}.(\nu_+ \log \gamma_+ + \nu_- \log \gamma_-)$$

Introduciendo Ec. 14.88 para cada tipo de ión, se obtiene

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A}{\nu}\left(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2\right)\sqrt{I} \qquad \textbf{14.90a}$$

A partir de la condición de electroneutralidad: $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = \nu_+ z_+ - \nu_- |z_-| = 0$ se puede escribir,

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = \nu_+ z_+ z_+ + \nu_- |z_-||z_-| = \nu_- |z_-| z_+ + \nu_+ z_+ |z_-| = z_+ |z_-| (\nu_+ + \nu_-) = \nu\, z_+ |z_-|$$

Reemplazando en la Ec. 12.90a,

$$\log \gamma_{\pm} = -A.z_+ |z_-| \sqrt{I} \qquad \textbf{14.90b}$$

La Ec. 14.90b expresa la *ley límite de Debye-Hückel* y la misma podrá contrastarse con resultados experimentales.

14.12 Análisis de los postulados. Limitaciones y validez de la ley límite de Debye-Hückel

La teoría reproduce bastante bien el comportamiento del factor de actividad en soluciones diluidas. En general, para electrolitos del tipo 1:1, esta concordancia se observa cuando c < 10^{-3} M.

14.12.1 Factores de actividad calculados versus experimentales

En la Tabla 14.19 se listan valores de factores de actividad medio calculados sobre la base del modelo y los medidos experimentalmente en soluciones de HCl a 25℃.

Tabla 14.19: *Factores de actividad calculados y determinados experimentalmente a 25℃ en soluciones acuosas de HCl*

c/M,	$1x10^{-4}$	$2x10^{-4}$	$5x10^{-4}$	$1x10^{-3}$	$2x10^{-3}$
$\gamma_{\pm\ exp}$	0,9891	0,9842	0,9752	0,9656	0,9521
$\gamma_{\pm\ calc}$	0,9883	0,9835	0,9740	0,9634	0,9487

La discrepancia observada en soluciones concentradas hay que buscarlas en los postulados o las hipótesis del modelo. Una de ellas es admitir que la energía térmica es mucho mayor que la de origen electrostático.

14.12.2 Energía de interacción electrostática versus energía térmica (kT)

Por ejemplo, para un electrolito del tipo 1:1, el trabajo de origen electrostático se calcula como $z_i\mathbf{e_0}.\phi$. Para una solución de concentración 10^{-4} M, donde el radio de Debye es del orden de 300 Å (1 Angstrom = 10^{-10} m), esta energía de interacción electrostática vale aproximadamente $3x10^{-22}$ J. Si se compara con la energía térmica a 298 K, resulta que k.T ≈ $40x10^{-22}$ J, lo que permite suponer que la aproximación se halla en el límite de validez, pero todavía $z_k e_0 \frac{\phi}{kT} < 1$.

Pero en una solución de concentración 10^{-2} M, la relación no se cumple en forma estricta, y en consecuencia, deberían observarse desviaciones entre el comportamiento predicho y el experimental.

14.12.3 Constante dieléctrica del medio

Otro aspecto a considerar es el haber supuesto que la constante dieléctrica del medio es la del solvente, pero esta condición no se satisface a medida que la concentración aumenta, lo que también limita esta ley a soluciones diluidas.

14.12.4 Tamaño aparente de los iones

Previamente calculamos radios de Debye, y vimos que en soluciones de concentraciones del orden de 10^{-2} a 10^{-1} M, el radio de los iones (solvatados, del orden de 3 Å) no resulta ser una magnitud despreciable frente al radio de la atmósfera. En consecuencia, si se desea considerar el tamaño de los iones, esto es posible sin demasiadas modificaciones en las ecuaciones previas.

La solución de la ecuación linealizada de Poisson-Boltzmann se puede expresar como

$$\phi(r) = A^* \frac{\exp[-\kappa r]}{r} \qquad \textbf{14.91}$$

Por lo tanto, $\rho(r) = -\frac{\varepsilon \kappa^2}{4\pi} A^* \frac{\exp[-\kappa r]}{r}$

La carga en un casquete esférico comprendido entre r y r+dr será

$$dq(r) = 4\pi\, r^2 \rho(r)\, dr = -A^*\, \kappa^2\, \varepsilon\, r \exp[-\kappa r]\, dr$$

Para evaluar la carga de la atmósfera debe integrarse desde el radio a_k barriendo todo el espacio alrededor del ión,

$$q_{atm} = -A^* \varepsilon \kappa^2 \int_{a_k}^{\infty} r \exp[-\kappa r]\, dr = -z_k e_0$$

La integración por partes de esta ecuación conduce a la siguiente expresión para A:

$$A^* = \frac{z_k e_0}{\varepsilon} \frac{\exp[\kappa a_k]}{1 + \kappa a_k} \qquad \textbf{14.92}$$

Entonces, el potencial de la atmósfera, queda expresado como

$$\phi(r) = \frac{z_k e_0}{\varepsilon} \frac{\exp[\kappa a_k]}{1 + \kappa a_k} \frac{\exp[-\kappa r]}{r} = \frac{z_k e_0}{\varepsilon} \frac{\exp[-\kappa (r - a_k)]}{(1 + \kappa a_k) r}$$

El potencial generado por la atmósfera será

$$\phi_{atm}(r) = \frac{z_k e_0}{\varepsilon r}\left\{\frac{\exp[-\kappa(r-a_k)]}{(1+\kappa a_k)r} - 1\right\}$$

Entonces el potencial de la atmósfera sobre una esfera cargada de radio $r=a_k \neq 0$,

$$\phi_{atm}(r = a_k) = -\frac{z_k e_0}{\varepsilon\,\kappa^{-1}}\frac{1}{(1+\kappa a_k)} \qquad \textbf{14.92}$$

Con la Ec. 14.92 para el potencial eléctrico, puede operarse de manera similar a la desarrollada previamente, y esto conduce a la siguiente expresión para el factor de actividad medio

$$\log \gamma_{\pm} = -A.z_+|z_-|\frac{\sqrt{I}}{1+\kappa\, a_k} \qquad \textbf{14.93}$$

El parámetro κ tiene la forma general ya deducida.

Recordando que en agua a 298 K, $\kappa/m^{-1} = 3,29{,}10^{9}\cdot I^{1/2}$, y teniendo en cuenta que el tamaño de los iones son del orden de $a_k \approx 3x10^{-10}$ m, entonces el producto $\kappa.a_i \approx I^{1/2}$.

Esta consideración, en primera aproximación permite escribir

$$\log \gamma_{\pm} = -A.z_+|z_-|\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad \textbf{14.94}$$

Esta última relación se conoce como la *ley extendida de Debye-Hückel*.

En general, suele verificarse que

$$\log \gamma_{\pm} = -A.z_+|z_-|\frac{\sqrt{I}}{1+C\,\sqrt{I}} \qquad \textbf{14.95}$$

Ahora C es un parámetro de ajuste entre el comportamiento experimental y la ley extendida de Debye-Hückel. A esta expresión se le conoce como relación de Bates-Guggenheim.

La noción de radio de Debye no se altera con la introducción del tamaño aparente de los iones. El radio de la atmosfera iónica, cuando se considera el tamaño del ión se calcula desde el ión central como $r_D=\kappa^{-1}+a_k$.

El efecto de la atmósfera iónica sobre un ión de radio a_k es equivalente al que generaría una carga igual y opuesta ($-z_k e_0$) al ión central pero ahora colocada a la distancia $\kappa^{-1}+a_k$.

En soluciones de concentraciones menores a 10^{-3} M, κ^{-1}>> a_k pero soluciones de concentraciones del orden 0,1 M, se vuelven comparables (ver Tabla 14.18).

14.12.5 Ejercicio de aplicación de la Ec. 14.95

Considere la información para soluciones acuosas de NaCl a 25 °C indicados en la siguiente tabla,

m/mol kg^{-1}	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,000
$\gamma_{\pm}$	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,779	0,734	0,681	0,657	0,668

A partir de esta información se puede estimar el valor de C.

La ecuación extendida puede reordenarse de la siguiente forma

$$-\frac{A.z_{+}|z_{-}|}{\log \gamma_{\pm}} = 1 + C\sqrt{I}$$

En soluciones diluidas, debe esperarse una dependencia lineal, tal como se observa en la siguiente Fig. 14.21.

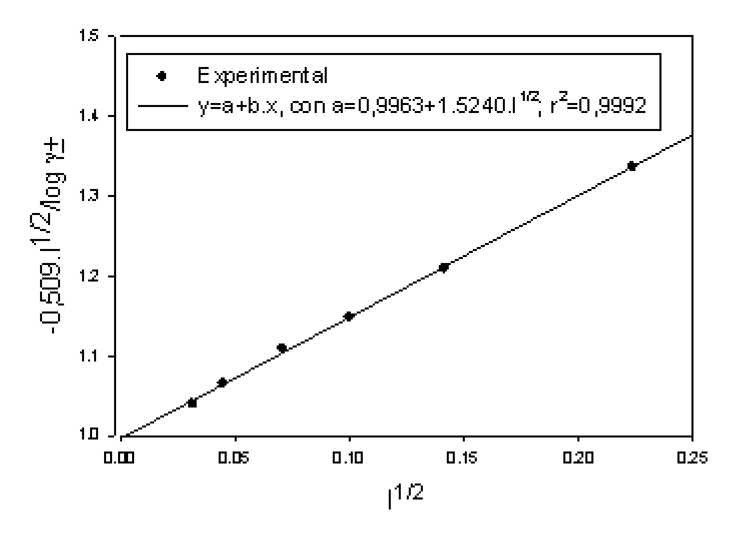


Fig. 14.21: *Estimación de la constante C de la Ec.14.95 para soluciones acuosas de NaCl a 25°C*

El término $\kappa.a_k$ en la Ec. 14.94 suele escribirse de la siguiente manera

$$\kappa.a_k = \beta.a_k.I^{1/2} \qquad \textbf{14.96}$$

donde β es un parámetro que contiene todas las constantes distintas de la fuerza iónica. En general,

$$\beta = 1{,}5903 \times 10^{10}\ (\varepsilon T)^{-1/2}\ m^{1/2}.mol^{-1/2} \qquad \textbf{14.97}$$

Para el caso de agua como solvente a 25°C,

β = 1,0392 xl0^{8} m$^{1/2}$mol$^{1/2}$ = 3,2864 dm$^{3/2}$ mol^{-1} nm^{-1} = 1,0392 xl0^{9} cm$^{1/2}$mol$^{1/2}$.

Con el primero de estos valores de β, la concentración debe expresarse en mol.m^{-3}. En el segundo caso, el radio aparente del ión debe expresarse en nm, y la concentración en moles por dm^{3}.

En términos de la molalidad, β = 3,2864 M$^{-1/2}$ nm^{-1}. En este último caso, el parámetro a_k se expresa en nanómetros y la fuerza iónica en unidades de moles por litro.

En general, en las ecuaciones empíricas o semiempíricas, el "radio" que se emplea no corresponde a los que se evalúan a partir de medidas de rayos X. En solución, los iones están solvatados en alguna extensión (hidratados en el caso de agua como solvente) y el "radio" difiere del cristalino. En las ecuaciones, se emplea un radio promedio entre el aparente del catión y del anión, y estos oscilan entre 0,3 y 0,5 nm.

Las Ec. 14.93 a 14.95 permiten aplicar esta ley hasta concentraciones del orden de 10^{-2} M. Introduciendo estas consideraciones

$$\log \gamma_{\pm} = -A.z_{+}\left|z_{-}\right| \frac{\sqrt{I}}{1+\beta\, a_k \sqrt{I}} \qquad \textbf{14.98}$$

Sin embargo, es posible hallar ecuaciones que tienen como base la ley límite o la ley extendida de Debye Hückel. En estos casos, se parametrizan los términos en la Ec. 14.98 y los resultados se comparan con los experimentales. La diferencia entre los valores experimentales y los calculados con la Ec. 14.98 permite introducir términos correctivos, para estimar factores de actividad a concentraciones mayores, hasta el orden de 0,2-0,4 M.

14.12.6 Expresiones extendidas de Davies y de Bates-Guggenheim

Si el ajuste se hace trabajando con el núcleo de la ley extendida de Debye-Hückel, se busca incorporar un término de la forma B.I, en el que B debe hallarse por ajuste no lineal o aplicando criterios razonables de carácter semiempírico. Con estas consideraciones, los tipos de ecuaciones que se

construye toman las formas indicadas en las Ec. 14.99 a y b:

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_{+} |z_{-}| \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + B \cdot I \qquad \textbf{14.99a}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_{+} |z_{-}| \frac{\sqrt{I}}{1+C\sqrt{I}} + B \cdot I \qquad \textbf{14.99b}$$

En la Fig. 14,22 se contrastan resultados experimentales con los valores predichos con la ley límite y las formas extendidas.

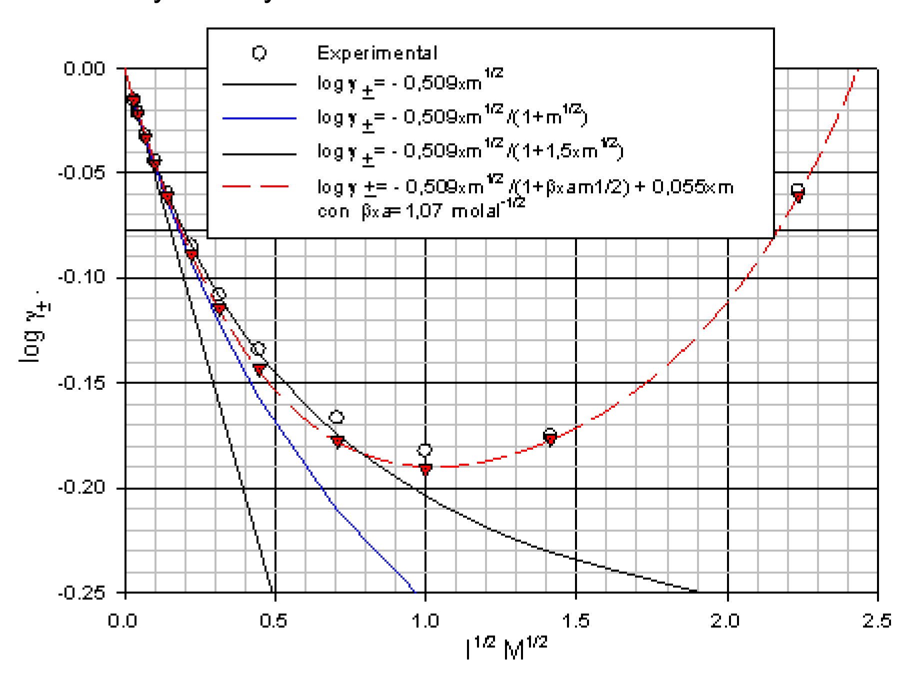


Fig. 14.22: *Comparación entre el modelo y sus formas extendidas con resultados experimentales en soluciones acuosas de NaCl a 25°C.*

En la Fig. 14.22 se indican los parámetros elegidos para aplicar la ley límite (Ec. 14.90), y las formas descriptas con las Ec. 14.93 a 14.95

Este tipo de expresiones son de mucha utilidad para evaluar concentraciones de protones a partir de medidas de pH por métodos electroquímicos, donde éste se define *operacionalmente* como

$$pH = -\log a_{H+} \qquad \textbf{14.100}$$

La actividad de los iones individuales no puede evaluarse, por lo que esta definición (Ec. 14.100) nos indica que la diferencia de potencial que puede medirse empleando electrodos selectivos a protones, está relacionado con una actividad media antes que con una actividad individual.

Medido el pH, y calculado el parámetro a_{H+}, la concentración de protones libres se evaluará como $a_{H+}/\gamma_{\pm}$, donde el factor de actividad medio se evalúa con la última expresión hallada para el log $\gamma_{\pm}$. En el caso de medidas de pH, C ≈ 1, y B ≈ 0,2 molal^{-1}. Esta expresión se conoce como la *ecuación de Davies*.

La estimación del parámetro B de las Ec. 14.99a y 14.99b se puede realizar por ajustes lineales o no lineales. El parámetro B aplicando la ecuación de Bates-Guggenheim con C=1,5 para evaluar los factores de actividad de HCl a 25 ^{o}C. Para este análisis emplearemos la información previa.

La estimación puede realizarse reorganizando la Ec. 14.99a o la Ec. 14.99b. En este último caso,

$$\log \gamma_{\pm} + A.z_{+}\left|z_{-}\right|\frac{\sqrt{I}}{1+C\sqrt{I}} = B\cdot I \qquad \textbf{14.101}$$

Representando $\ln \gamma_{\pm} + A.\nu_{+}\left|\nu_{-}\right|\frac{\sqrt{I}}{1+C\sqrt{I}}$ versus I, con C = 1,5 se obtiene la siguiente dependencia lineal (ver Fig. 14.23 a y el ajuste completo del log $\gamma\pm$ en la Fig. 14.23 b)

$$(\ln \gamma_{\pm})_{\exp} - (\ln \gamma_{\pm})_{calc} = \ln \gamma_{\pm} + A.\nu_{+}\left|\nu_{-}\right|\frac{\sqrt{I}}{1+1{,}5\times\sqrt{I}} = \text{-}2{,}2\times10^{-3} + 0{,}12\times \mathrm{I};\ \mathrm{r}^{2} = 0.9983$$

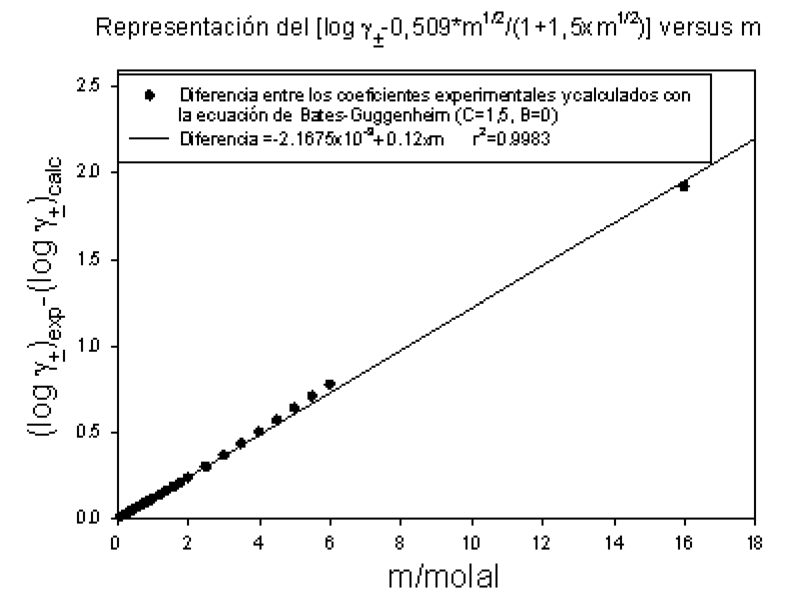


Fig. 14.23a: *Estimación de B a partir del ajuste de la Ec. 14.101*

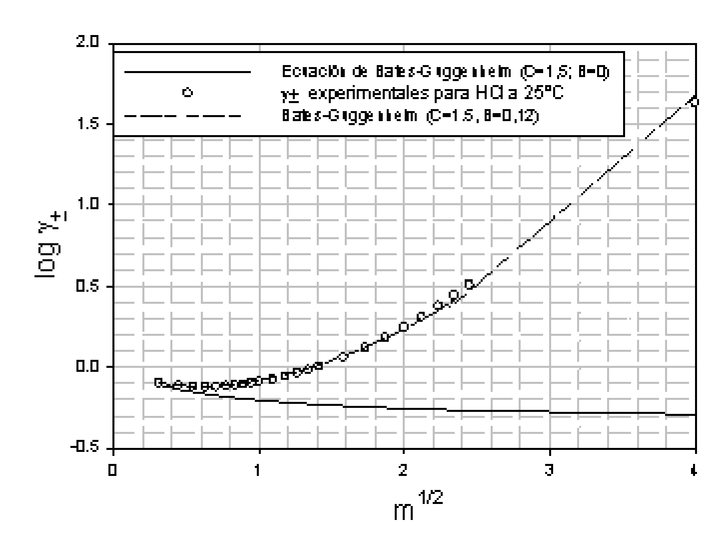


Fig. 14.23b: Comparación entre la ecuación ajustada con C=1,5 y B calculado como se indica en la Fig. 14.23 a

Puede observarse que la posibilidad de desarrollar expresiones semiempíricas basadas en la ley de Debye-Hückel constituye una alternativa valiosa para el cálculo de factores de actividad de electrolitos en soluciones acuosas.

En todos los cálculos previos se tomó la densidad del agua pura como 1 $g.cm^3$, pero si la concentración se expresa en unidades de molalidad, entonces habrá que considerar la densidad del solvente puro a la temperatura de trabajo.

En soluciones diluidas de un electrolito, la región de bajas concentraciones está fuertemente dominada por las interacciones electrostáticas entre los iones, donde el solvente actúa como un dieléctrico cuasi-continuo. Esta imagen cambia al aumentar la fuerza iónica, y las interacciones ión-solvente se vuelven de mayor importancia, revirtiendo el peso de las interacciones interiónicas. Esta situación genera la presencia de un mínimo (cuya posición depende tanto del solvente como de la naturaleza de los iones) y el incremento del factor de actividad.

Con las limitaciones y simplificaciones en esta teoría, la misma funciona “mejor de lo esperado” en palabras del propio P. Debye. Existen tratamientos más rigurosos, pero la simplicidad y capacidad predictiva de este modelo y sus modificaciones semiempíricas son la base de su éxito y empleo permanente en numerosos campos de la fisicoquímica, biofisicoquímica y la biología.

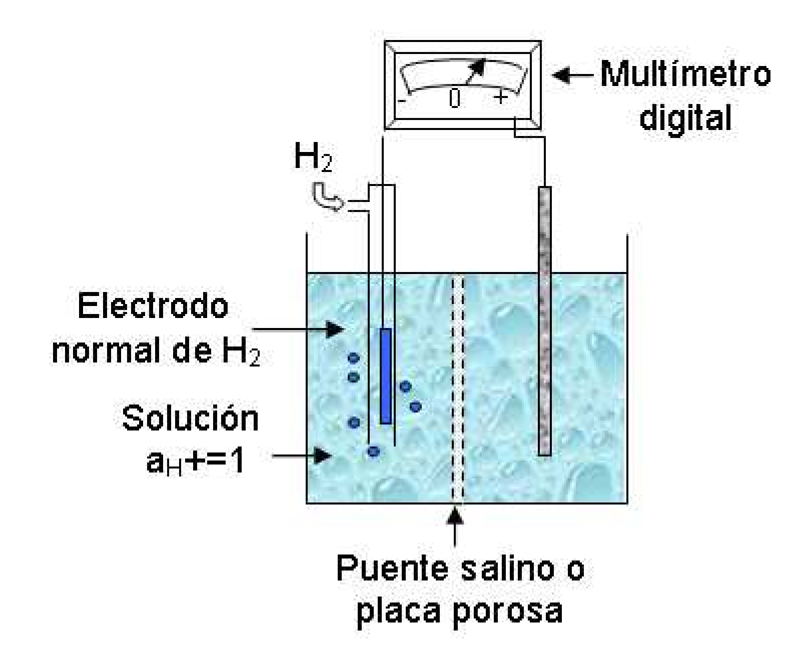
CAPÍTULO 15

SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS

ELECTRODO AISLADO

PILAS

TERMODINÁMICA DE PILAS



Capítulo 15

Sistemas electroquímicos. Potenciales de electrodo. Tipos de electrodos. Pilas. Potenciales normales de electrodo

Un sistema electroquímico es un sistema heterogéneo en el que existe una diferencia de potencial entre dos o más fases.

Las reacciones redox constituyen un grupo muy importante de procesos que pueden ocurrir en una única fase o involucrar más de una. Cuando pasa lo segundo se origina una diferencia de potencial.

Este tipo de diferencia de potencial puede presentarse en un metal en equilibrio con una solución de sus iones. A este sistema se le denomina ***"electrodo aislado"***. Cuando se introduce el metal en la solución de sus iones, como es el caso del metal Cu que se sumerge en una solución que contiene iones Cu^{+2} por ejemplo (y sus correspondientes contraiones), se produce un reordenamiento de cargas en la interfase, que origina la diferencia de potencial entre el metal ϕ_M y la solución ϕ_S. La diferencia de potencial del electrodo aislado $\Delta\phi$ se escribe como ϕ_M - ϕ_S.

Este reordenamiento de cargas no es sólo privativo de un metal en contacto con una solución de sus iones, sino que se observa también en la interfase entre dos líquidos, por ejemplo agua-benceno, donde por reordenamiento y polarización de las especies moleculares, se estable una diferencia de potencial. También deben observarse entre una interfase de un material cualquiera y el vacío, o entre dos metales soldados, etc.

También se generan diferencias de potencial entre dos soluciones que contiene el mismo electrolito en distintas concentraciones, o cuando se trata de dos soluciones que contienen dos tipos de electrolitos, de la misma o diferentes concentraciones. En este caso, el fenómeno que determina la diferencia de potencial tiene origen en la tendencia espontánea de igualar las concentraciones, y está gobernado por un mecanismo de tipo difusional (asociado con el movimiento aleatorio de los iones). Para observar este mecanismo, los cationes y aniones deben tener diferentes velocidades de difusión.

La generación de diferencias de potencial en una interfase es un fenómeno general y se observa también en interfases biológicas (por ejemplo, a través de membranas). De allí su importancia tanto en fisicoquímica como en química biológica, biofisicoquímica, fisiología, etc.

En general, un metal en contacto con una solución de sus iones constituirá un electrodo en pilas.
Las pilas son dispositivos capaces de producir energía eléctrica a partir de un fenómeno químico o fisicoquímico en general, el cuál puede tener o no lugar en la pila, pero cuando ocurre en esta última es susceptible de ser cuantificado.

15.1 Potenciales de interfases. Potencial de Galvani

Debe comprenderse que cada vez que se ponen en contacto dos fases distintas, en la interfase se genera una redistribución de cargas eléctricas. En este esquema, y en el contexto de la teoría electrónica de los metales, los átomos de un metal se consideran como un sistema constituido por carozos cargados positivamente y los electrones de valencia distribuidos sobre todo el cristal.
Debido a esta redistribución espacial, que provoca una diferencia de potencial en la zona límite que separa las fases, se forma la llamada ***"doble capa eléctrica"***.
La diferencia de potencial metal-disolución se genera por la aparición de cargas superficiales libres o inducidas en exceso (o en defecto) respecto del seno de la fase, en cada una de las fases (el metal y la disolución).
Cuando el potencial generado en una fase se debe a un exceso o defecto de cargas libres, se denomina ***potencial externo*** o de Volta y se representará con el símbolo φ.
En el segundo ejemplo, la diferencia de potencial se debe a la orientación de los dipolos en la superficie. Este tipo de potencial en una fase se llama ***potencial superficial*** y se representará con el símbolo χ. Su valor dependerá de la temperatura, la concentración de electrolito y otras variables no necesariamente conmensurables. Su valor y signo, no resulta medible por

técnicas directas, pero esto no impide que puedan plantearse modelos teóricos y aún estudios experimentales para su estimación. No se entrará en detalles sobre este tema.

Lo importante, es que la diferencia de potencial entre dos fases es generada por ambas contribuciones. A la suma de los potenciales arriba definidos se le llama ***potencial interno*** o de Galvani, ϕ. Así,

$$\phi = \varphi + \chi \qquad \textbf{15.1}$$

Los potenciales así definidos son válidos en lo que atañe al contacto entre una fase y el vacío. Cuando se trata de dos fases en contacto hay que tener en cuenta las diferencias entre estos potenciales.

Consideremos el esquema de la Fig. 15.1 donde se han señalado dos fases entre las cuales se ha establecido una diferencia de potencial. Traer una carga de prueba desde el infinito hasta la interfase α requiere un trabajo eléctrico que se asocia al potencial externo φ^{α} = $\text{lím}_{q\to 0}$ w/q. De igual forma, el potencial superficial χ^{α} es parte de la contribución que debe considerarse para transferir la carga de prueba a la interfase en cuestión. Mientras que la primera es evaluable/calculable experimentalmente, la segunda no, por lo que el potencial de Galvani no es una magnitud que pueda conocerse para un electrodo aislado o para una interfase en general. Un análisis similar puede realizarse en la fase β.

Ahora podemos preguntarnos qué es la diferencia de potencial interfacial.

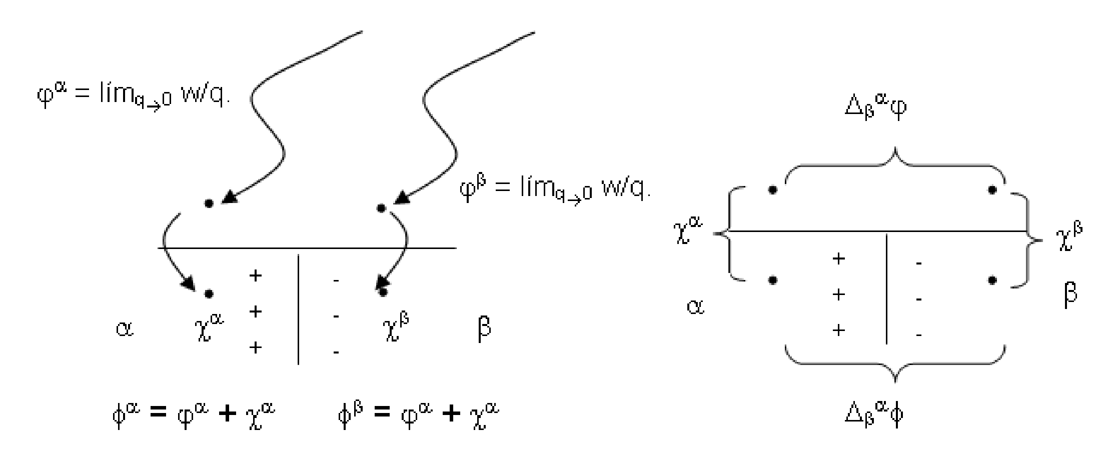


Fig. 15.1: *Diferencia de potenciales internos de fase o de Galvani*

Obsérvese que la diferencia de potencial externa es susceptible de evaluarse experimentalmente. Sin embargo, la diferencia de potencial interfacial descrita por los potenciales de Galvani no puede evaluarse ya que no se conocen experimentalmente los valores de los potenciales superficiales.

15.2 Diferencias de potencial entre fases de distinta composición

En el tratamiento de interfases cargadas, es necesario trabajar con el potencial electroquímico dado para una fase α cualquiera por la expresión general:

$$\overline{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i N_0 e_0 \phi^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \qquad \textbf{15.2}$$

En esta ecuación, z_i es la carga de la partícula, incluido el signo y $F=N_0.e_0$ es la constante de Faraday ($F=96500$ C.mol^{-1}). **El valor de ϕ^α**, una vez que se ha establecido, **es independiente de la partícula considerada ya que se trata de una propiedad de la fase α**.

La condición de equilibrio de una partícula cargada presente en dos fases en contacto se expresa mediante la igualdad de sus potenciales electroquímicos, condición similar a la planteada con la igualdad de los potenciales químicos para un componente distribuido entre fases no cargadas. Si ésta es una condición esencial que determinará la magnitud de la diferencia de potencial entre estas fases, el hecho práctico es que ***las diferencias de potencial en los electrodos aislados no pueden evaluarse experimentalmente.***

15.3 Potencial de un electrodo aislado

Es instructivo considerar cuál sería la expresión de esta diferencia en la interfase metal (M)-disolución (S). Sea, por ejemplo, la interfase plata / nitrato de plata (aq) de concentración m:

$$Ag/AgNO_3(m)$$

En el equilibrio:

$$Ag_{(Ag)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + e^-_{(Ag)}$$

Como la condición de equilibrio entre fases cargadas en equilibrio requiere que el potencial electroquímico del ión en una fase sea el mismo que en la otra, el metal debe pesarse como un sistema de electrones ocupando la banda de conducción del metal e iones Ag^+ en el retículo. En esas condiciones,

internamente en el metal debe plantearse el equilibrio $\overline{\mu}^{M}_{Ag} = \overline{\mu}^{M}_{Ag^+} + \overline{\mu}^{M}_{e^-}$. Luego, como se debe cumplir que $\overline{\mu}^{M}_{Ag^+} = \overline{\mu}^{S}_{Ag^+}$, reemplazando se obtiene la condición equivalente

$$\overline{\mu}^{M}_{Ag} = \overline{\mu}^{S}_{Ag^+} + \overline{\mu}^{M}_{e^-}.$$

En esta expresión, $\overline{\mu}^{S}_{Ag^+}$ representa el potencial electroquímico del ión plata en la solución cuyo potencial de Galvani es ϕ^S mientras que $\overline{\mu}^{M}_{e^-}$ el potencial electroquímico del electrón en el metal cuyo potencial de Galvani es ϕ^M. El potencial electroquímico del metal coincide con el potencial químico del mismo, ya que el metal Ag no tiene carga, pero esta condición no se cumple para los potenciales electroquímicos del ión y del electrón.

Al reemplazar $\overline{\mu}^{S}_{Ag^+}$ por $\overline{\mu}^{S}_{Ag^+} = \mu_{Ag^+} + F.\phi^S$ por un lado y $\overline{\mu}^{M}_{e^-}$ por $\overline{\mu}^{M}_{e^-} = \mu_{e^-} - F.\phi^M$ por el otro, se obtiene

$$\mu^{M}_{Ag} = \mu^{S}_{Ag^+} + F\phi^S + \mu^{M}_{e^-} - F\phi^M \quad \Rightarrow \quad \phi^M - \phi^S = \frac{\mu^{S}_{Ag^+} + \mu^{M}_{e^-} - \mu^{M}_{Ag}}{F} \qquad \textbf{15.3}$$

En esta ecuación se puede introducir la expresión para el potencial químico del ión en términos de las actividades. Cuando se trata de electrones en su estado normal y el metal es puro, se tiene que sus potenciales químicos son constantes. Por lo tanto resulta:

$$\phi^M - \phi^S = \frac{\mu^{S}_{Ag^+} + \mu^{M}_{e^-} - \mu^{M}_{Ag}}{F} = \frac{\mu^{\Theta}_{Ag^+} + RT.\ln a_+ + \mu^{M}_{e^-} - \mu^{M}_{Ag}}{F} = \frac{\mu^{\Theta}_{Ag^+} + \mu^{M}_{e^-} - \mu^{M}_{Ag}}{F} + \frac{RT}{F}\ln a_+ \qquad \textbf{15.4}$$

En esta ecuación se considera que los electrones tienen carga negativa (z_e = -1). Introduciendo la diferencia de potencial $\varepsilon = \phi^M - \phi^S$, la Ec. 15.4 puede escribirse

$$\varepsilon = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{F}\ln a_+, \qquad \textbf{15.5}$$

donde $\varepsilon^{\Theta} = \dfrac{\mu^{\Theta}_{Ag^+} + \mu^{M}_{e^-} - \mu^{M}_{Ag}}{F}$. Esta magnitud, $\varepsilon^{\varnothing}$, se interpreta como una diferencia de potencial de Galvani para el sistema en estado estándar.

Generalizando, para una cupla redox, donde la actividad de la forma reducida

es a_{red} y de la oxidada es a_{ox}, se obtendrá:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad \textbf{15.6}$$

En primer lugar, la Ec. 15.6 se conoce como la ecuación de Nernst para un electrodo aislado. En segundo lugar, si la actividad de la especie oxidada se incrementa, se favorece el reordenamiento de cargas con transferencia de electrones desde el metal a la región interfacial donde ocurre el proceso.

Luego, este reordenamiento tiende a "retirar" electrones del metal, incrementando su potencial eléctrico y a disminuir el de la solución, por lo que la diferencia de potencial se incrementa en este proceso. En consecuencia, ε crece con el aumento de la concentración de la especie oxidada.

15.4 Tipos de electrodos

Los electrodos pueden dividirse en tres clases, de acuerdo con las fases que se ponen en contacto.

15.4.1 Electrodos de primera especie

En este grupo se incluyen los electrodos en los cuales los iones que son determinantes de la diferencia potencial ε se encuentran en la solución. Entre ellos, por ejemplo, se cuentan los electrodos metálicos. Analizaremos algunos ejemplos típicos,

1ª.- Zn / $ZnSO_4$(m), Zn $\rightleftarrows$ $Zn^{2+} + 2e^-_{(Zn)}$

La diferencia de potencial entre el metal y la solución está dado por

$$\varepsilon = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}} \qquad \textbf{15.7}$$

2ª.- Electrodos de amalgama.

En este tipo de electrodo, la actividad del metal en la amalgama entra en consideración, pues ahora $\mu_M = \mu_M^{\Theta} + RT.\ln a_{M(Hg)}$. Luego

$$\phi^M - \phi^S = \varepsilon = \frac{\mu^S_{M^+} + \mu^M_{e^-} - \mu^M_{M(Hg)}}{F} = \frac{\mu^{\Theta}_{Ag^+} + RT.\ln a_+ + \mu^M_{e^-} - (\mu^{\Theta}_M + RT.\ln a_{M(Hg)})}{F} = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_+}{a_{M(Hg)}} \qquad \textbf{15.8}$$

Ejemplos de electrodos de este tipo son los correspondientes a los metales alcalinos cuya reactividad puede disminuirse considerablemente cuando se amalgaman con Hg, los que resultan de amalgamar Cd, Zn, Pb, etc.
En el caso del electrodo K(Hg)/ KCl(m), la diferencia de potencial será

$$\varepsilon = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{K^+}}{a_{K(Hg)}}, \qquad \textbf{15.9}$$

donde $a_{K(Hg)}$ es la actividad del potasio en la amalgama.

3ª.- Electrodos de gases.

El ejemplo de referencia es el electrodo de hidrógeno Pt, H_2(f, p) / HCl($a_{\pm}$), y f=fugacidad a la presión p. El proceso a considerar es el siguiente:

$$\tfrac{1}{2} H_2(f) \rightleftarrows H^+(a_+) + e^-_{(Pt)}$$

Aplicando el procedimiento general ya descripto,

$$\varepsilon = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{\sqrt{f/p^{\Theta}}} \qquad \textbf{15.10}$$

Un análisis equivalente que pone de relieve el papel de la superficie en este electrodo consiste en considerar el siguiente par de etapas en este electrodo

$$H_2(g,f) \rightleftarrows H_2(Pt) \qquad K_1$$

$$H_2(Pt) \rightleftarrows H(Pt)+H(Pt) \qquad K_2$$

$$H(Pt) \rightarrow H^+ (a_+) + e^-_{(Pt)}$$

En esta serie de procesos, H(Pt) representa al átomo de H adsorbido químicamente sobre el metal platino y H_2(Pt) a la especie molecular adsorbida sobre el mismo material. La ecuación de Nernst para la tercera ecuación se escribe

$$\varepsilon = \varepsilon^{\Theta}_{H(Pt)} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{a_{H(Pt)}} \qquad \textbf{15.11}$$

En esta ecuación, $a_{H(Pt)}$ representa la actividad de los átomos de H adsorbidos sobre el Pt. La actividad de estos átomos adsorbidos se relaciona con la fugacidad del gas H_2 a través de los equilibrios descriptos por las constantes globales K_1 y K_2.

$$K_1 K_2 = K = \frac{a^2_{H(Pt)}}{f/p^{\Theta}} \quad \Rightarrow \quad a_{H(Pt)} = \sqrt{K}\sqrt{f/p^{\Theta}}$$

Reemplazando las actividades de los átomos adsorbidos y reordenando se obtiene la expresión ya deducida, $\varepsilon = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{\sqrt{f/p^{\Theta}}}$. En esta ecuación,

$$\varepsilon^{\Theta} = \varepsilon^{\Theta}_{H(Pt)} - \frac{RT}{F}\ln\sqrt{K_1K_2}\ .$$

Estas expresiones (simbólicas) indican que la eficiencia con que el H_2(g) es adsorbido física (K_1) y químicamente (K_2) determinará la extensión de la diferencia de potencial. Por lo tanto, ε dependerá del tipo de metal sobre el cual ocurren estos procesos mínimos.

Además el análisis previo pone de relieve el papel de la superficie sobre estos procesos. Cuanto más rugosa es una superficie más eficiente es el proceso de adsorción, siendo ésta una de las razones por la cual se platina el electrodo de platino.

El platinado consiste en el depósito de Pt por electrólisis y el color oscuro que adquiere este depósito sobre el metal es la razón por la que se denomina "negro de platino". En general se deposita platino finamente dividido a partir de la electrolisis de soluciones de ácido cloroplatínico (al 3% p/v) conteniendo acetato de plomo en bajas concentraciones (del orden del 0,005 por ciento) para prolongar la vida útil del electrodo. A este electrodo se lo adopta como referencia por varias razones, pero además de la facilidad para construcción, su reproducibilidad es una condición muy importante.

15.4.2 Electrodos de segunda especie

Consisten de tres fases en equilibrio. El metal se halla cubierto de una sal poco soluble y sumergido en una disolución que contiene al anión de esa sal insoluble. Aquí, la actividad del anión en la solución es el determinante del potencial.

Ejemplos de estos electrodos son el de plata-haluro de plata, el electrodo de calomel, etc. Describiremos el electrodo de calomel.

Hg/Hg_2Cl_2 / KCl(m).

La reacción de electrodo es, $2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2\ e^-_{(Hg)}$,

El potencial de este electrodo se puede evaluar considerando que el ión

mercurioso, presente como consecuencia del equilibrio de solubilidad responde a la expresión, $\varepsilon^{\Theta} = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$, donde a_{Hg2+} es la actividad del ion Hg_2^{2+}. Si K_{ps} es la constante del producto de solubilidad de la sal

$$a_{Hg^{2+}} = \frac{Kps}{(a_{Cl^-})^2}$$

Reemplazando, y reordenando,

$$\varepsilon^{\Theta} = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{2F} \ln Kps - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = \varepsilon^{\Theta}_{cal} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad con \quad \varepsilon^{\Theta}_{cal} = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{2F} \ln Kps \qquad \textbf{15.12}$$

Un análisis basado en los potenciales electroquímicos conduce a la misma expresión. En este tipo de electrodos, la diferencia de potencial entre el metal y la solución depende de la actividad del anión en la solución. La actividad del catión está regulada por esta concentración.

15.4.3 Electrodos de oxidación-reducción

En estos electrodos los estados oxidado y reducido de un par redox se encuentran como iones en la disolución y el intercambio de electrones se produce en la superficie del metal inerte. Por ejemplo:

$Pt / Ce(SO_4)_2(m_{Ce(IV)}), Ce_2(SO_4)_3(m_{Ce(III)})$

El potencial está dado por

$$\varepsilon^{\Theta} = \varepsilon^{\Theta} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}} \qquad \textbf{15.13}$$

15.5 Pilas

Consideremos una reacción química cualquiera

A + B → C +D   reacción neta (1)

En esta reacción, la sustancia A cambia su estado de oxidación dando origen a la sustancia C. Lo propio ocurre con B que origina D. Si A se oxida, B debe reducirse. La reacción anterior ocurrirá espontáneamente en el sentido que está escrita si la variación de energía libre de Gibbs, $\Delta_r G$ (es decir, la energía libre de los productos menos la energía libre de los reactivos), es negativa.

Las reacciones redox pueden ocurrir en todas las fases:

- ✓ En fase líquida (disolución):

$$Fe^{2+} (sol) + Ce^{4+} (sol) \rightarrow Fe^{3+} (sol) + Ce^{3+} (sol)$$

- ✓ En fase sólida:

$$2AgCl(s) + Pb(s) \rightarrow PbCl_2(s) + 2Ag(s)$$

- ✓ En fase gaseosa:

$$H_2(g) + (1/2)\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (g).$$

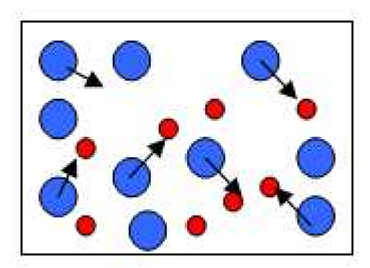
- ✓ En distintas fases:

$$H_2(g) + AgCl(s) \rightarrow HCl(Aq) + Ag(s)$$

En los ejemplos mencionados, **las reacciones ocurren en forma irreversible**, y poseen una velocidad de reacción distinta de cero a menos que hayan alcanzado el equilibrio químico, en cuyo caso estos equilibrios serán dependientes de la temperatura y/o presión.

La dirección de transferencia de electrones ocurre en forma espontánea y para que ello tenga lugar, deben difundir y dependiendo de la complejidad de la reacción pueden ocurrir no bien se ponen en contacto o a través de una serie de etapas.

Cuando en el sistema están involucrados iones, la difusión de los iones de distinta naturaleza es también un requisito importante. En el siguiente esquema se presenta un potencial ejemplo que involucra dos especies de iones A y B,



En este esquema, la reacción ocurre con transferencia directa de electrones (manteniéndose la electroneutralidad del sistema), y la flecha indica la dirección de la transferencia entre el reductor y el oxidante.

En este proceso redox no aparecen diferencias de potencial en la fase homogénea.

Una forma de llevar a cabo las reacciones consideradas consiste en colocar una disolución de las sustancias A y C en contacto con un metal inerte, y una disolución de B y D en contacto con otro.

Cada uno de estos sistemas por separado constituye un electrodo aislado.

Para que circule corriente, las soluciones deben estar en contacto para permitir el flujo de iones, mientras que externamente, desde el metal A circulan electrones por el conductor externo hacia el electrodo donde está el metal B. Sin embargo, entre las soluciones en contacto se genera una diferencia de potencial, llamada potencial de junta o de unión líquida. Este potencial no debe interferir en las medidas que se realicen en la pila. Por este motivo, para armar una pila, los recipientes que contienen ambas soluciones deben separarse, pero manteniendo el contacto eléctrico entre ellas. Este contacto se realiza a través de un puente salino, una placa porosa o empleando un puente construido con agar-agar embebido con una solución de KNO_3. El puente salino, permite mantener el contacto eléctrico entre ambas soluciones pero con la ventaja de disminuir el potencial de junta líquida o de unión líquida.
El funcionamiento de la pila está determinado porque el proceso descripto en la reacción (1) tiene lugar a priori, esto es cuando las especies A y B se ponen en contacto directo en un reactor.

Si bien, el conjunto metal y la disolución de A y C constituyen un electrodo, con frecuencia, se designa con este término al metal que forma parte del electrodo. Se mantendrán ambas nomenclaturas, pero la correcta es la primera.

A diferencia de lo que ocurre en la fase homogénea, ahora entre el metal y solución en cada electrodo se establece una diferencia de potencial, al unir los electrodos cerrando el circuito, circula corriente eléctrica. En esas condiciones, los procesos químicos que tienen lugar en cada electrodo y que, en balance, dan la misma reacción (1) ya indicada.

A este dispositivo se lo define como celda electroquímica. Si se unen directamente los terminales de la pila, la reacción ocurre en forma irreversible, ya que en el interior de la celda circula corriente, que disipa energía como energía térmica y el proceso termina cuando se alcanza el equilibrio químico.

Esto pasa en las pilas de una linterna común, por ejemplo, cuando queda encendida.

Cuando las reacciones suceden en sentido de una disminución de la energía libre la celda se denomina *celda galvánica o pila*. Cuando es necesario entregar energía para producir las reacciones de electrodo se trata de una *celda electrolítica* y la reacción ocurre en sentido opuesto.

Se llama ánodo al electrodo donde ocurren oxidaciones y cátodo a aquél donde ocurren reducciones. Entonces, en cada electrodo ocurren las reacciones

A (sol) $\rightarrow$ C(sol) + ne^-(metal)	ánodo	(2)
B (sol) + ne^-(metal) $\rightarrow$ D (sol)	cátodo	(3)

La reacciones (2) y (3) se las denomina *hemirreacciones*. En cada electrodo ocurrirá, entonces, una hemirreacción. La suma de éestas debe coincidir con la reacción (1).
Un electrodo se representa intercalando barras entre las distintas fases que lo componen. Cuando ambos electrodos se unen por un puente salino, se separan por una barra doble (||) y cuando las disoluciones están separadas por una placa porosa se utiliza una línea punteada (¦), igualmente puede emplear líneas dobles punteadas (¦¦).

Para el caso de la reacción 1, la celda electroquímica constará de dos electrodos, como por ejemplo

Pt / $FeCl_2$ ($m_{Fe(II)}$), $FeCl_3$($m_{Fe(III)}$) y

Pt/ $Ce_2(SO_4)_3$ ($m_{Ce(III)}$), $Ce(SO_4)_2$ ($m_{Ce(IV)}$)

La celda electroquímica podrá esquematizarse de la siguiente manera:

Pt / $FeCl_2$ ($m_{Fe(II)}$), $FeCl_3$($m_{Fe(III)}$) || $Ce_2(S0_4)_3$ ($m_{Ce(III)}$), $Ce(S0_4)_2$ ($m_{Ce(IV)}$) / Pt,
donde se ha indicado la molalidad, m_i, de cada componente y Pt indica el metal que está en contacto con la solución.

Dado que la energía libre es una función de estado, en este caso su variación debe ser la misma que en la reacción del Ejemplo 1. ***Pero en la reacción directa, sin embargo, no se produce trabajo eléctrico y toda la energía disponible para realizar este tipo de trabajo se disipa en forma de calor.***

15.6 Medida de la FEM de una pila

Por fuerza electromotriz (FEM) se entenderá a la diferencia de potencial entre los electrodos de una pila.

Desde el punto de vista termodinámico, el estudio de la reacción en la pila permite obtener información del proceso en condiciones muy cercanas a la reversibilidad termodinámica, prácticamente en un estado de equilibrio termodinámico. Esto se logra con un circuito potenciométrico de Poggendorff (Fig. 15.2). El principio de la medida consiste en oponer a la pila cuya FEM se desea medir una diferencia de potencial igual y opuesta a aquélla impidiendo que por la pila circule corriente eléctrica. Los electrodos de las pilas cuyas FEM se desean medir deben ser reversibles. El equipo consta de dos circuitos, uno instalado en el equipo (I) y otro externo (II) que se conecta a la pila. Una fuente de tensión provee la corriente que circula a través de la resistencia R_{AB}. Si **i** es la corriente que provee la fuente, y E_{acu} es la tensión de la misma, la corriente que circula por la malla I cuando la II no está cerrada, entonces $i=E_{acu}/R_{AB}$.

Cuando se conecta el circuito II, una fracción de la corriente (i_0) pasa a través de la pila patrón E_p o por la desconocida E_X, la que es detectada por un galvanómetro G. Mediante un cursor se puede modificar la resistencia de AC' a AC, (o viceversa) hasta que el galvanómetro no detecte el paso de corriente por la pila.

La caída de tensión en estas condiciones es $i.R_{AC}=E_x$ de la pila cuya FEM se desea determinar. La **i** se regula previamente empleando una pila patrón, y una vez establecida no se modifica en todas las medidas. Si R_p es la resistencia que hay que permite fijar la corriente en el valor i, y Ep es la FEM de la pila patrón, entonces $i.R_p=E_p$.

Reemplazando i, se obtiene la ecuación convencional para el cálculo de la fuerza electromotriz de una pila: $FEM=E_X=E_p.R_{AC}/R_p$.

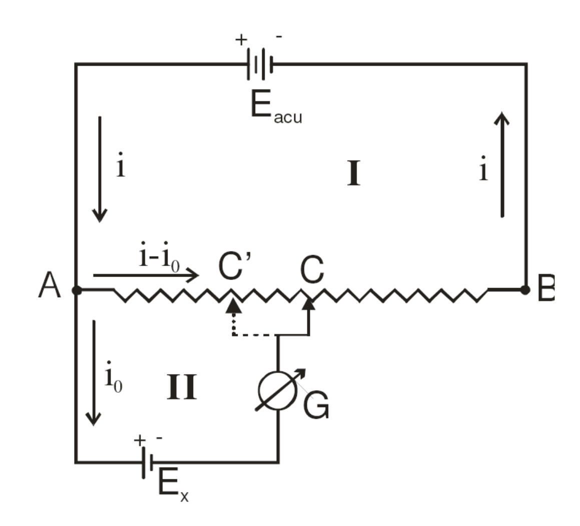


Fig. 15.2: *Esquema básico de un circuito de Poggendorff*

En capítulo de equilibrio químico a través de las Ec. 13.13 y 13.14 se estableció que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum \nu_k \mu_k = \Delta_r G_m \qquad \textbf{15.14}$$

Como hemos visto,

$$dG = \Delta_r G_m d\xi = \delta w^* \qquad \textbf{15.15}$$

Supongamos que la reacción redox experimenta un avance dξ. Luego, *n* electrones deben ser transportados en el circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo, cada vez que la especie A se oxide.

La carga total transportada es -nFdξ (porque *ndξ* es la cantidad de electrones puesta en juego cuando la reacción avanza en dξ y F es la cantidad de carga asociada a un mol de electrones). El trabajo eléctrico δw* es el producto de la carga por la diferencia de potencial, E. Luego,

$$\delta w^* = -\ nFEd\xi \qquad \textbf{15.16}$$

Reemplazando en la Ec. 15.13,

$$\Delta_r G_m = -\ nFE \qquad \textbf{15.17}$$

Nótese que para reacciones que ocurren en forma espontánea debe ser

siempre E > 0. Además, teniendo en cuenta que: $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum \nu_k \mu_k = \Delta_r G_m$, se obtiene

$$\Delta_r G_m = \Delta G_m^{\Theta} + RT.\ln Q_a \quad \text{con} \quad Q_a = \prod_k a_k^{\nu_k}$$

En esta expresión, las a_k denotan las actividades y $\Delta_r G_m^{\varnothing}$ es la variación de energía libre cuando productos y reactivos están en sus estados estándar. Entonces, igualando el $\Delta_r G_m = -nFE$ y reordenando se obtiene una expresión termodinámica general para el cálculo de la FEM de una pila:

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{nF}.\ln Q_a = E^{\Theta} - \frac{RT}{nF}.\ln \prod_k a_k^{\nu_i} \quad con \quad E^{\Theta} = -\frac{\Delta G_m^{\Theta}}{nF} \qquad \textbf{15.18}$$

Esta ecuación permite calcular el potencial de una celda para cualquier valor de las actividades de productos y reactivos. $E^{\varnothing}$ es la diferencia de potencial de la pila cuando productos y reactivos están en sus estados estándares.

Considerando la ecuación de $\Delta_r G_m^{\varnothing}$, la relación entre ésta y la constante de equilibrio termodinámica, K_a, es:

$$\Delta G_m^{\Theta} = -RT.\ln K_a = -RT \ln\left(\prod_k a_k^{\nu_k}\right)_{eq} \qquad \textbf{15.19}$$

Las actividades son las correspondientes al equilibrio. Luego,

$$E^{\Theta} = -\frac{RT}{nF}.\ln K_a = \frac{RT}{nF}\ln\left(\prod_k a_k^{\nu_k}\right)_{eq}. \qquad \textbf{15.20}$$

Esta ecuación vincula $E^{\varnothing}$ con las actividades de los productos y reactivos en el estado de equilibrio. Esta diferencia de potencial está relacionada con los potenciales de electrodo normales, que se identificarán con la letra $V^{\varnothing}$, y que se definirán más adelante.

15.7 Tipos de pilas

En la Tabla 15.1 se describen distintos tipos de pilas, sus reacciones, y la expresión de la FEM o f.e.m. de la pila correspondiente.

Tabla 15.1: *Tipos de pilas de interés*

Tipo	Ejemplos	Reacción	FEM
Sin unión líquida	$Pt/H_2(g)(p\ atm)/HCl(m)/AgCl(s)/Ag$	$\frac{1}{2} H_2(g)+AgCl(s) \rightarrow HCl(m)+Ag$	$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl}$
	$Cd(Hg)/CdSO_4(sat)/Hg_2SO_4(s)/Hg$	$Cd(Hg)+Hg_2SO_4(s) \rightarrow CdSO_4+Hg$	$E_{298\ K} = 1{,}0186$
	$Zn(Hg)/ZnSO_4(a)/PbSO_4/Pb(Hg)$	$Zn(Hg)+PbSO_4(s) \rightarrow ZnSO_4+Pb$	$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{ZnSO_4} a_{Pb}}{a_{Zn}}$
Con unión líquida	$Cu/CuSO_4(m)::ZnSO_4(m)/Zn$	$Zn+Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+}+Cu$	$E = E^{\Theta} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Zn^{+2}}}$ $E^{\varnothing} = (V^{\varnothing}_{Cu} - V^{\varnothing}_{Zn})$
De concentración			
a) de electrodo	$Pt/H_2(g)(p_1)/HCl(m)/H_2(g)(p_2)/Pt$ $K(Hg)(m_1)/KCl/K(Hg)(m_2)$	$H_2(p_1) \rightarrow H_2(p_2)(p_1 > p_2)$ $K(Hg)(m_1) \rightarrow K(Hg)(m_2)$ $(m_1 > m_2)$	$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2}$ $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 \gamma_1}{m_2 \gamma_2}$

b) de electrólito			
1. Con transporte (t_- o t_+ es el número de transporte de la especie iónica activa en el proceso redox en cada electrodo, y representa la fracción de electrolito transportada por mol de grado de avance, desde el electrodo de mayor concentración al de menor concentración).			
Electrodos de 1ª especie	$Pt/H_2(p_1)/HCl(m_2)::HCl(m_1)/H_2(p_1)Pt'$	$t_{Cl^-}HCl(m_1) \rightarrow t_{Cl^-} HCl(m_2)$ $(m_1>m_2)$	$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}}$
Electrodos de 2ª especie	$Ag/AgCl/HCl(m_2)::HCl(m_1)/AgCl/Ag'$	$t_{H^+}HCl(m_2) \rightarrow t_{H^+}HCl(m_1)$ $(m_2>m_1)$	$E = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}}$
2. Sin transporte (en este tipo de pila se transporta 1 mol de electrolito desde la solución más concentrada a la más diluida)			
Electrodos de 1ª especie	$Pt/H_2/HCl(m_2)/AgCl/Ag/AgCl/HCl(m_1)/H_2/Pt'$	$HCl(m_2) \rightarrow HCl(m_l)$ $(m_2>m_1)$	$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}}$
Electrodos de 2ª especie	$Ag/AgCl/HCl(m_2)/H_2/Pt$ $H_2/HCl(m_1)/AgCl/Ag'$	$HCl(m_2) \rightarrow HCl(m_l)$ $(m_2>m_1)$	$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}}$

15.8 Dependencia del potencial de una pila con la temperatura

Se considerarán pilas isotérmicas aquéllas en que la temperatura se mantiene constante en toda la pila. Sabemos que

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{15.21}$$

donde $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ es el coeficiente de temperatura isotérmico de la pila. De la expresión anterior:

$$\Delta G = -nFE = \Delta H + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad \Rightarrow \quad \Delta H = nF\left[-E + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right] \qquad \textbf{15.22}$$

Todas las funciones termodinámicas de la reacción pueden obtenerse de la medida del E de la pila y de su dependencia con la temperatura.

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

15.9 La FEM de una pila como suma de diferencias de potenciales de Galvani

Consideremos una pila formada por un electrodo de plata/cloruro de plata y un electrodo de hidrógeno conectada a los terminales de cobre del potenciómetro Cu' y Cu".

Cu' / Ag / AgCl / HCl(m) / H_2 / Pt / Cu".

ϕ' ϕ^{Ag} ϕ^{AgCl} ϕ^{sol} ϕ^{Pt} ϕ''

Se trata de una pila sin unión líquida (véase la Tabla 15.1). El potencial leído en el potenciómetro es E.

Desde el punto de vista fenomenológico E siempre es positiva y la misma debe expresar la diferencia entre el electrodo (terminal) que se halla a un potencial mayor (polo positivo de la pila) respecto del electrodo (terminal) que está a un potencial menor (polo negativo de la pila).

Esta diferencia obedece a la convención estándar de que la corriente circula desde el polo positivo al negativo. Esta dirección de la corriente eléctrica es

opuesta a la de los electrones.

La identificación de cuál es el polo positivo de una pila, se lleva a cabo conectando un amperímetro o algún instrumento de cero en general, que sólo registra corriente (en caso de un amperímetro) o diferencias de potencial (en el caso de un voltímetro) cuando se conecta el terminal del instrumento con el polo positivo de la pila.

En el caso de la pila indicada, un amperímetro identificará al electrodo de Ag/AgCl(s)/HCl como el polo positivo de la pila.

El potencial de cada fase se indica bajo cada región en la pila, de manera que para conocer qué diferencias de potencial entran en E se comenzarán a evaluarlas desde el electrodo positivo. Luego,

$$E = (\phi'-\phi^{Ag})+ (\phi^{Ag}-\phi^{AgCl})+(\phi^{AgCl-} -\phi^{sol})+(\phi^{sol} - \phi^{Pt})+(\phi^{Pt} - \phi'') =\phi'-\phi'' \qquad \mathbf{15.23}$$

La Ec. 15.23 nos muestra que la FEM resulta ser igual a la diferencia potencial de Galvani entre los terminales, esto es, $E = \phi' - \phi''$.

De esta forma, E está compuesto de diferencias de potencial de Galvani entre las que se incluyen las de los electrodos objeto de estudio y además muestra que el resultado final es siempre la diferencia entre el terminal positivo respecto del terminal negativo de la pila.

Veremos ahora cómo utilizar los resultados anteriores para establecer una escala de potenciales de electrodo. Consideremos ahora la Pila de Daniell, donde el electrodo positivo se coloca a la derecha, adoptando la convención de que la FEM de la pila debe ser siempre positiva.

Esta convención es consistente con la dirección espontánea de la reacción que determina el funcionamiento de la pila, a saber

$Cu^{+2}(aq)+Zn(s) \rightarrow Cu(s)+Zn^{+2}(aq)$, lo que se puede observar sumergiendo una barra de Zn en una solución de $CuSO_4$. Por el contrario, si se sumerge una barra de Cu en una solución de $ZnSO_4$ no se observa ninguna reacción.

(-) Cu' /Zn /$ZnSO_4$ // $CuSO_4$ / Cu” (+)

1 2 3 4 5

Aquí se introdujo una notación simplificada donde los números indican las fases y se supone que, por algún método apropiado (a través de un puente salino), se ha eliminado el potencial de unión liquida, de modo que $\phi^3 \approx \phi^4$.

Empleando un instrumento de cero (voltímetro o amperímetro) se podrá identificar al terminal 5 como el polo positivo y el terminal 1 como el negativo. La diferencia de potencial de esta pila será

$$E_{Daniell} = (\phi^5 - \phi^1) = (\phi^5 - \phi^4) + (\phi^3 - \phi^2) + (\phi^2 - \phi^1) \qquad \textbf{15.24}$$

Consideremos que estos electrodos se enfrentan contra el de hidrógeno en estado normal. Siguiendo la convención IUPAC sobre este particular, el electrodo de hidrógeno se escribe a la izquierda. En el caso de combinar el electrodo de cobre con el electrodo de hidrógeno se forma la siguiente pila:

Cu" / Pt / H_2 / H_2SO_4 //$CuSO_4$ / Cu'

8 7 6 4 5

La diferencia de potencial de la pila en términos de los potenciales de Galvani de cada fase se evalúa como se indica en la Ec. 15.25,

$$E_{cu} = (\phi^5 - \phi^8) = (\phi^5 - \phi^4) + (\phi^6 - \phi^7) + (\phi^7 - \phi^8) > 0 \qquad \textbf{15.25}$$

De igual forma para la combinación del electrodo de zinc con el de hidrógeno se obtiene la pila:

Cu" / Pt / H_2 / H_2SO_4 // $ZnSO_4$ / Zn / Cu'

8 7 6 3 2 1

La diferencia de potencial será:

$$E_{Zn} = (\phi^1 - \phi^8) = (\phi^7 - \phi^8) + (\phi^6 - \phi^7) + (\phi^2 - \phi^3) + (\phi^1 - \phi^2) < 0 \qquad \textbf{15.26}$$

En ambos casos se ha comenzado a evaluar la diferencia de potencial desde la derecha a la izquierda. Se ve entonces, que combinando las Ec. 15.25 y 15.26, la $E_{Daniell}$ (Ec. 15.24) se escribe como:

$$E_{Daniell} = E_{cu} - E_{zn} \qquad \textbf{15.27}$$

Debe observarse que las diferencias de potencial entre las fases metálicas se han eliminado al hacer la resta.

Este análisis muestra que siempre es posible combinar distintos electrodos con uno dado (siempre el mismo), que se denominará electrodo de referencia.

A partir de las medidas de las respectivas FEM por potenciometría será posible utilizar estas determinaciones para establecer una escala de potenciales relativos al de referencia.

A la escala así construida se la llamará *escala de potenciales de electrodo.* Estos se representarán por el símbolo E tal como ha sido recomendado por

IUPAC (En la nomenclatura original se le identificaba con la letra V). Por lo tanto, para la pila de Daniell,

$$E_{Daniell} = E(Cu/Cu^{2+}) - E(Zn/Zn^{2+}).$$

De esta manera el potencial de una pila formada a partir de dos electrodos cualesquiera se puede calcular a partir de los potenciales de electrodo. Los potenciales de electrodo son aquéllos referidos al electrodo normal de hidrógeno, elegido como referencia, cuando la presión del hidrógeno es unitaria y la actividad de los iones hidrógeno unitaria ($E^{\varnothing}(Pt /H_2/H^+)$).

El potencial de este electrodo se toma por convención como cero a todas las temperaturas. La convención es sencilla de comprender, si se tiene en cuenta que la FEM de la pila resultante de enfrentar ambos electrodos de hidrógeno no registrará diferencias de potencial. A partir de la medida de la FEM de la pila de armada construida con los electrodos de $Cu/Cu^{+2}(a_+=1)$ o de $Zn/Zn^{+2}(a_+=1)$ y del electrodo normal de hidrógeno, se definirá el potencial estándar $E^{\varnothing}$ de estos electrodos. En el caso del electrodo de H_2, el valor de la FEM resultante del proceso de medida se le asigna al electrodo de H_2 en estado estándar, y como la FEM es nula, $E^{\varnothing}(Pt /H_2/H^+)=0$.

Esta descripción de cómo se construye la escala de potenciales normales de electrodo es fenomenológica.

Cuando productos y reactivos del electrodo en cuestión se encuentran en sus estados normales, la escala antedicha se denomina escala de **potenciales normales** de electrodo y sus potenciales se indican por $V^{\varnothing}$. En la siguiente Tabla se muestran estos potenciales normales para algunos electrodos.

15.10 Hemirreacciones y valores de potenciales normales de electrodo según la convención IUPAC

La IUPAC establece (Green Book, 2nd Edition, 1997, pág. 61), que el potencial de electrodo es la FEM de una pila en el que el electrodo de la izquierda es el normal de hidrógeno y el de la derecha el electrodo en cuestión.

El electrodo normal de H_2 corresponde a la situación en el que la presión de trabajo es 10^5 Pa y la actividad media es unitaria. La FEM medida en una pila con este electrodo $-E^{\varnothing}(10^5 \text{ Pa})-$ se asigna al electrodo en cuestión, pero en

caso de emplear la presión de una atmósfera como estándar, esto es, 101325 Pa, entonces la FEM en estas condiciones –$E^{\varnothing}$(1,01325 10^5 Pa = 1atm)– se relaciona con la anterior de la siguiente manera

$$E^{\varnothing}(1{,}01325\ 10^5\ Pa = 1atm) = E^{\varnothing}(10^5\ Pa)+0{,}17\ mV$$

La convención de Estocolmo de 1953, establece que en un circuito abierto, la FEM de una pila se evalúa como la diferencia de potencial entre el electrodo de la derecha y el de la izquierda.

Si E_D y E_I son los potenciales de los electrodos en cuestión, la FEM (E) de la pila es

$$E = E_D-E_I$$

Al escribir convencionalmente las pilas, el electrodo normal de H_2 se esquematiza a la izquierda. Esta forma de escribir, indica que la reacción debería ir acompañada con la oxidación del hidrógeno. En el análisis final, es importante considerar la dirección espontánea del flujo de corriente eléctrica cuando los electrodos se conectan a través de un conductor o de un instrumento de cero.

Con esta convención, para el electrodo de Zn/Zn^{2+}, la FEM que corresponde al potencial normal del electrodo buscado, está asociada con el siguiente proceso redox global Zn^{2+} (a_+=1) + H2 (g,$p^{\varnothing}$) → $2H^+$(a_+=1) + Zn(s), con todas las especies en estado estándar, en la que el hidrógeno es oxidado a sus protones en el electrodo de la izquierda (por la convención establecida por IUPAC). Simbólicamente, para el potencial estándar la IUPAC recomienda emplear la nomenclatura $E^{\varnothing}(Zn^{+2}/Zn)$.

Si la reacción espontánea es opuesta a la indicada, el potencial normal de electrodo será el valor negativo de la FEM medida.

El signo del potencial normal de electrodo corresponde a la polaridad observada para el par M/M^{z+} enfrentado contra el H_2. Así, si en la pila construida, se mide la FEM ($E^{\varnothing}$) potenciométricamente, y el electrodo M/M^{z+} es el positivo de la pila, entonces $E^{\varnothing}(M^{z+}/M) = E^{\varnothing}$. Pero, por el contrario, si este electrodo M/M^{z+} es negativo frente al de H_2, la FEM medida con signo opuesto es el potencial normal de ese electrodo, es decir, $E^{\varnothing}(M^{z+}/M) = -E^{\varnothing}$.

15.11 Potenciales Normales de Electrodo. Convención de Gibbs-Estocolmo. Invariancia del potencial de una pila

Según la convención de Gibbs-Estocolmo, o directamente la convención de Estocolmo, el potencial de los electrodos de una celda es, arbitrariamente, el potencial que tienen los terminales del potenciómetro al que están unidos. Así, en el caso de la pila:

$$Cu''/\ Pt\ /\ H_2(g,p^{\varnothing})\ /HCl\ (a_{\pm}=1)||ZnSO_4(a_{\pm}=1)\ /Zn\ /\ Cu'$$

en la que todas las sustancias están en su estado estándar, el valor indicado por el potenciómetro es de 0,76 V con el cinc conectado al terminal negativo (Cu') y el platino al terminal positivo (Cu"). Los hechos experimentales pueden, por lo tanto, representarse de la siguiente manera:

$$E^{\varnothing} = E^{\varnothing}\ (Pt\ /\ H_2/H^+) - E^{\varnothing}\ (Zn/Zn^{2+}) = 0,\ 76\ V,$$

Si se toma $E^{\varnothing}$ (Pt / H_2/H^+) = 0, resulta:

$$E^{\varnothing}\ (Zn/Zn^{2+}) = -0.76$$

La medida se realiza normalmente trabajando con un potenciómetro, oponiendo una diferencia igual y opuesta a la que produce la pila. Si se desbalancea levemente el potenciómetro, y se hace pasar una pequeña corriente por una pila en un sentido u otro, la polaridad de los electrodos permanece inalterada. El valor del potencial eléctrico del electrodo respecto del de referencia varía en una cantidad infinitesimal pero el signo del potencial medido no cambia y por ende, el de cada electrodo.

En el marco de esta *convención fenomenológica*, el signo del potencial de un electrodo permanece invariante independientemente que los procesos en los electrodos ocurran en la dirección espontánea o la inversa, esto es

$$\tfrac{1}{2}\, H_2(g) \rightarrow H^+(a_+) + e- \quad y \quad M^+(a_+) + e^- \rightarrow M$$

o por el contrario

$$H^+(a_+) + e- \rightarrow \tfrac{1}{2}\, H_2(g) \quad y \quad M \rightarrow M^+(a_+) + e^-$$

Si el electrodo fuese el de Zn/Zn^{+2}:

$$E^{\varnothing}\ (Zn/Zn^{2+}) = E^{\varnothing}\ (Zn^{2+}/Zn) = -0.76$$

Para la pila (en estado estándar):

$$Cu''/\ Pt\ /\ H_2(g,p^{\varnothing})\ /HCl\ (a_{\pm}=1)||CuSO_4\ (a_{\pm}=1)\ /Cu'$$

La FEM evaluada es 0,36 V con el cobre positivo y el platino negativo. Por lo

tanto,

$$E^{\varnothing} = E^{\varnothing}\ (Cu/Cu^{2+}) - E^{\varnothing}\ (Pt\ /\ H_2/H^{+}) = 0,36\ V,$$

Luego,

$$E^{\varnothing}\ (Cu/Cu^{2+}) = E^{\varnothing}\ (Cu^{2+}/Cu) = 0,36\ V$$

Sobre la base de estos análisis es posible construir una escala de potenciales normales como la que se muestra en la Tabla 15.2.

Tabla 15.2*: Potenciales normales de electrodos a 25°C. Fuente: D. Lide Ed,CRC Handbook of Chemistry and Physics (89th Ed, 2008-2009)*

Hemirreacción de Electrodo	$E^{\varnothing}$/Voltios	Hemirreacción de Electrodo	$E^{\varnothing}$/Voltios
$Li \rightarrow Li^{+} + e^{-}$	-3,040	$1/2\ Pb \rightarrow 1/2\ Pb^{2+} + e^{-}$	-0,126
$Cs \rightarrow Cs^{+} + e^{-}$	-3,026	$1/2\ H_2 \rightarrow H^{+} + e^{-}$	0,000
$Rb \rightarrow Rb^{+} + e^{-}$	-2,99	$1/2\ Cu \rightarrow 1/2\ Cu^{2+} + e^{-}$	0,345
$K \rightarrow K^{+} + e^{-}$	-2,92	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e^{-}$	0,36
$1/2\ Ba \rightarrow 1/2\ Ba^{2+} + e^{-}$	-2,90	$I^{-} \rightarrow 1/2\ I_{2\ (s)} + e^{-}$	0,53
$1/2\ Ca \rightarrow 1/2\ Ca^{2+} + e^{-}$	-2,87	$1/2\ H_2O_2 = 1/2\ O_{2\ (g)} + H^{+} + e^{-}$	0,682
$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$	-2,712	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$	0,771
$1/2\ Mg \rightarrow 12\ Mg^{2+} + e^{-}$	-2,34	$Hg \rightarrow 1/2\ Hg_2^{2+} + e^{-}$	0,799
$1/3\ Al \rightarrow 1/3\ Al^{+3} + e^{-}$	-1,67	$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$	0,800
$1/2\ Mn \rightarrow 1/2\ Mn^{2+} + e^{-}$	-1,05	$1/2\ Hg \rightarrow 1/2\ Hg^{2+} + e^{-}$	0,854
$1/2\ Zn \rightarrow 1/2\ Zn^{2+} + e^{-}$	-0,762	$Br- \rightarrow 1/2\ Br_{2\ (l)} + e^{-}$	1,065
$1/2\ Fe \rightarrow 1/2\ Fe^{+2} + e^{-}$	-0,440	$Cl^{-} \rightarrow 1/2\ Cl_{2\ (g)} + e^{-}$	1,358
$1/2\ Cd \rightarrow 1/2\ Cd^{2+} + e^{-}$	-0,402	$1/3\ Au \rightarrow 1/3\ Au^{3+} + e^{-}$	1,420
$1/2\ Co \rightarrow 1/2\ Co^{2+} + e^{-}$	-0,277	$H_2O \rightarrow 1/2\ H_2O_2 + H^{+} + e^{-}$	1,77
$1/2\ Ni \rightarrow 1/2\ Ni^{2+} + e^{-}$	-0,250	$F^{-} = 1/2\ F_2 + e^{-}$	2,85
$1/2\ Sn \rightarrow 1/2\ Sn^{2+} + e^{-}$	-0,136		

15.12 Cálculo de la FEM de una pila a partir de los potenciales de electrodo

Consideremos la pila de Daniell con todas las sustancias en su estado estándar

$$Cu'\ /\ Zn\ /\ ZnSO_4\ (a_{\pm}=1)\ //\ CuSO_4\ (a_{\pm}=1)\ /\ Cu''$$

Dado que en ella, según la convención adoptada, el electrodo de mayor potencial será el positivo y el de menor potencial, el negativo el potencial

estándar de la pila será:

$$E_{Daniell} = E^{\varnothing} (Cu/Cu^{2+}) - E^{\varnothing} (Zn/Zn^{2+}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V},$$

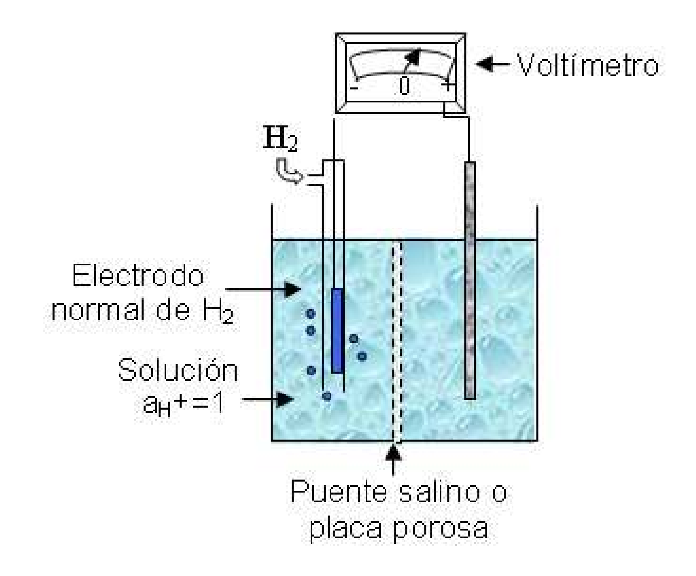
Con el valor de $E^{\varnothing}$ es posible calcular el $\Delta G^{\varnothing}$ para la reacción de la pila, recordando que $\Delta G^{\varnothing}=-nF \cdot E^{\varnothing}$.

Es posible calcular el $\Delta G^{\varnothing}$ de cada una de las hemirreacciones. En este caso hay que tener presente como funciona el electrodo en la pila. En general, se puede escribir

$$\Delta G^{\varnothing}_{hemireacción} = \pm \; nFE^{\varnothing}$$

El signo positivo para el $\Delta G^{\varnothing}_{hemireacción}$ se emplea cuando la hemireacción corresponde a una oxidación de la especie electroactiva mientras que el signo negativo si se trata de una reducción. Esta inversión de los signos en $\Delta G^{\varnothing}_{hemireacción}$ tiene en cuenta que los estados inicial y final son inversos si se considera una reducción o una oxidación, y además respeta la invariancia de signo del potencial de electrodo en la convención de Gibbs-Estocolmo. Para más detalles sobre este punto puede consultarse la siguiente literatura, T.S. Licht and A.J. deBethune, J. Chem.Educ., **34**, 433(1957) y J.O. Bockris, A.K.N. Reddy and M. Gamboa-Aldeco, Modern Electrochemistry, vol. 2 A, 2nd Edition, pág. 1352 y siguientes, Kluwer Academic Publisher, New York, 2002.

Como regla, puede adoptarse el siguiente esquema de trabajo, basado en que la convención IUPAC es fenomenológica.



- ✓ El potencial normal de electrodo se asigna a partir de la FEM de la pila en la que un electrodo es el hidrógeno, según

$$Cu'' /Pt/H_2(a=1)/H+(a+=1) // M^{z+}/M/ Cu'$$

- ✓ La reacción implícita en este esquema es

$$M^{z+}+ze^{-}\rightarrow M$$

- ✓ La polaridad del electrodo de la derecha es el signo de la carga sobre ese electrodo y se emplea para establecer el valor del potencial normal
- ✓ Este potencial es invariante

Por otro lado, un aspecto importante es que el estado estándar corresponde a una situación hipotética en la que las especies se hallan en condiciones de actividad unitaria de todas las especies.

Sin embargo, se puede armar una celda cuya FEM donde las actividades del electrolito sean unitarias.

Por ejemplo, en la pila $Cu''/Pt/H_2(g,p^{\varnothing})/HCl(a_{\pm}=1)/AgCl(s)/Ag/Cu'$, el valor $E^{\varnothing}$=0,2224 V a 25°C, corresponde a una concentración de HCl de 1,18 molal, y si bien la actividad media es unitaria, las actividades de los iones individuales no están en su estado estándar y por lo tanto, las hemiceldas no están en sus respectivos estados estándares.

La invariancia se ejemplifica a continuación. En condiciones de estado estándar (situación hipotética) se enfrentan los electrodos de $Mn/Mn^{+2}(a_{+}=1)$ y de $Zn/Zn^{+2}(a_{+}=1)$ cuyos potenciales normales medidos contra el ENH valen -1,05 y -0,762 V, respectivamente.

Como puede observarse en la pila así construida, el electrodo de Zn/Zn^{+2} tiene un potencial más alto (por lo tanto se reduce) que el de Mn/Mn^{+2} por lo que este último actuará como ánodo (por lo tanto se oxida). Analizando las hemirreacciones correspondientes

Reacción de electrodo	$E^{\varnothing}$ / Voltios	$\Delta G^{\varnothing}_{hemireacción}$
Cátodo $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0, 762	$\Delta G^{\varnothing}_{cátodo}$=-2.F(-0,762) J.mol^{-1}
Ánodo $Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e^{-}$	-1, 05	$\Delta G^{\varnothing}_{ánodo}$= 2.F(-1.05) J.mol^{-1}

La diferencia de potencial será $E = E_D-E_I$. Por lo tanto,

$$E^{\varnothing} = E^{\varnothing}(Zn/Zn^{+2}) - E^{\varnothing}(Mn/Mn^{+2})= -0,762 - (-1,05) = + 0,228 \text{ V.}$$

El aumento de energía libre será la suma de las contribuciones en cada electrodo y debe coincidir con la condición de espontaneidad del proceso. Luego

$\Delta_r G_m^{\varnothing} = \Delta G^{\varnothing}_{cátado} + \Delta G^{\varnothing}_{ánodo}$ = -2.F(-0,762) J.mol^{-1} + 2.F(-1.05) J.mol^{-1}=

-2.F.0,228 = - 44 kJ.mol^{-1}

Consideremos la siguiente pila Cu'/Ag/$AgNO_3$//$Au(NO_3)_3$/Ag/Cu". El polo positivo es el electrodo de oro. La reacción neta es 3Ag + Au^{+3} → 3Ag^+ + Au. Luego

Reacción de electrodo	$E^{\varnothing}$ / Voltios	$\Delta G^{\varnothing}_{hemireacción}$
Cátodo Au^{3+} + 3e^- → Au	1,420	$\Delta G^{\varnothing}_{cátodo}$=-3.F(1,420) J.mol^{-1}
Ánodo Ag → Ag^+ + e^-	0,800	$\Delta G^{\varnothing}_{ánodo}$= F(0,80) J.mol^{-1}

El $\Delta_r G_m^{\varnothing}$ se puede expresar en términos de las energías libres de las hemirreacciones. Teniendo en cuenta que,

$\Delta_r G_m^{\varnothing} = \Delta G^{\varnothing}_{cátodo} - 3\Delta G^{\varnothing}_{ánodo}$ = 3F(1,420)-3.F(0,80) = 3F·[1,420-(0,80)]

$\Delta_r G_m^{\varnothing}$ = 3F.0,62 J.mol^{-1}.

El valor de $E^{\varnothing}$ = 0,62 V.

15.13 Determinación del valor del potencial normal de electrodo $E^{\varnothing}$. El papel de la fugacidad del H_2

En la práctica, la determinación más precisa de los potenciales normales se realiza por medio de pilas sin unión líquida, como:

Pt / H_2(1 atm, f) / HCl (m) / AgCl / Ag

cuya reacción es:

AgCl(s) + ½ H_2(g, f) = Ag(s) + $H^+(a_+)$+$Cl^-(a_-)$

El potencial de esta pila será:

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag(s)}\, a_+ a_-}{a_{AgCl(s)} \left(f_{H_2} / p^{\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{15.28}$$

Tanto la Ag como el AgCl son sólidos y sus actividades son constantes, pero se pueden considerar unitarias. En el caso del hidrógeno, la actividad del gas se calcula como f/$p^{\varnothing}$. Aunque la presión sea unitaria, el gas real no se encuentra en estado estándar.

Introduciendo la actividad media,

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\pm}^{2}}{\left(f_{H_2}/p^{\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}} = E^{\Theta} - 2\frac{RT}{F}\ln a_{\pm} + \frac{RT}{2F}\ln\left(f_{H_2}/p^{\Theta}\right) \qquad \textbf{15.29}$$

Introduciendo el factor de fugacidad, la molalidad media ($m_{\pm}$=m en este caso) y el factor de actividad media, $\gamma_{\pm}$,

$$E = E^{\Theta} + \frac{RT}{F}\ln\frac{\phi.p_{H_2}}{p^{\Theta}} - 2\frac{RT}{F}\ln m - 2\frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm} = E_{ap}^{\Theta}(p) - 2\frac{RT}{F}\ln m - 2\frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm} \qquad \textbf{15.30}$$

con

$$E_{ap}^{\Theta}(p) = E^{\Theta} + \frac{RT}{F}\ln\frac{\phi.p_{H_2}}{p^{\Theta}} \qquad \textbf{15.31a}$$

Al valor $E_{ap}^{\varnothing}$(p) se lo puede identificar como un "potencial normal aparente" ya que si bien puede ser evaluado cuando la presión de hidrógeno es 1 atm, no coincide con el potencial normal ya que $\phi \neq 1$ a esa presión. Sin embargo, como se describió previamente, se puede evaluar $E_{ap}^{\varnothing}$(p) en el límite de $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ ($m_{\pm} \rightarrow 0$) a distintas presiones de trabajo. En efecto, para medir el potencial normal deben determinarse las FEM de esta pila a distintas concentraciones y a la presión p. Por reordenamiento en la Ec. 15.30, definimos el término E' a distintas molalidades y luego se extrapolan m→0, como se observa en la Fig. 14.9 del capítulo 14 para este misma pila.

$$E' = E + 2\frac{RT}{F}\ln m = E_{ap}^{\Theta}(p) - 2\frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm}$$

Este procedimiento de extrapolación está justificado por la ley límite de Debye-Hückel**.**

$$-\ln\gamma_{\pm} = A\, I^{1/2} = A\, m^{1/2}$$

Por lo tanto, si se grafica E' versus $m^{1/2}$ para este sistema ($I^{1/2}$ en general) se debería obtener $E^{\varnothing}$ si el factor de fugacidad del H_2 fuese unitario a 1 atmósfera de presión.

Pero la ecuación previa muestra que a la presión de una atmósfera, en el límite m→0, el valor que se obtiene difiere del $E^{\varnothing}$ en el término que contiene el factor de fugacidad:

$$\frac{lím}{m \to 0} E' = E_{ap}^{\Theta}(p) = E^{\Theta} + \frac{RT}{F} \ln \phi \frac{p_{H_2}}{p^{\Theta}} \qquad \textbf{15.31b}$$

Si se conoce el factor de fugacidad del H_2 a la presión p_{H_2}, conociendo el valor límite $E_{ap}^{\varnothing}$ se obtiene el valor $E^{\varnothing}$. Sin embargo, el procedimiento que se puede aplicar es el siguiente, por lo que lo analizaremos con más detalle. Se puede trabajar con los valores de E_{ap}^{Θ} a distintas presiones reordenando la 15.31b de la siguiente manera,

$$E_{ap}^{\Theta}(p) - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2}}{p^{\Theta}} = E^{\Theta} + \frac{RT}{F} \ln \phi \qquad \textbf{15.32}$$

En el límite de bajas presiones, el factor de fugacidad tiende a 1, luego

$$\frac{lím}{p \to 0} \left[E_{ap}^{\Theta}(p) - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2}}{p^{\Theta}} \right] = E^{\Theta} \qquad \textbf{15.33}$$

15.14. Evaluación de fugacidad de gases a partir de medidas de FEM

El procedimiento inverso al anteriormente descripto por las ecuación 15.32 y 15.33, puede aplicarse para medir fugacidad de gases. Para ello, en la Ec. 15.32 será necesario conocer el $E^{\varnothing}$ de la pila que se forma con el electrodo con el gas cuyo factor de fugacidad se desea medir.

15.15 Potencial formal

Uno de los problemas que interesa resolver está asociado con la determinación de la concentración de especies iónicas en solución. Todas las ecuaciones previas, requieren del conocimiento de la actividad media o de realizar algunas aproximaciones.

Por ejemplo, en la pila de Daniell el cociente de actividades depende de la relación entre las actividades del ión Zn^{2+} y del ión Cu^{2+}, y en otras donde la FEM depende de la actividad iónica (magnitudes que no se pueden medir separadamente).

Las medidas de FEM tienen utilidad para fines analíticos, por lo que cualquier arreglo que permita emplear concentraciones en lugar de actividades facilitará el uso de las medidas potenciométricas.

Para un proceso general

$$\alpha A^{zA+}(a_+)+\beta B(a_B)\rightarrow\alpha A(a_A)+\beta B^{zB+}(a_+)$$

La energía libre de reacción será

$$\Delta_r G=\Delta_r G^{\Theta}+RT\ln Q_a \quad con \quad Q_a=\frac{a_{B^{z+}}^{\beta}a_{A^{\cdot}}^{\alpha}}{a_B^{\beta}\,a_{A^{z+}}^{\alpha}}=\frac{c_{B^{z+}}^{\beta}c_{A^{\cdot}}^{\alpha}}{c_B^{\beta}\,c_{A^{z+}}^{\alpha}}\times\frac{\gamma_{B^{z+}}^{\beta}\gamma_{A^{\cdot}}^{\alpha}}{\gamma_B^{\beta}\,\gamma_{A^{z+}}^{\alpha}}=Q_C\times\frac{\gamma_{B^{z+}}^{\beta}\gamma_{A^{\cdot}}^{\alpha}}{\gamma_B^{\beta}\,\gamma_{A^{z+}}^{\alpha}}$$

La FEM de la pila asociada con este proceso será

$$E=E^{\Theta}-\frac{RT}{nF}\ln Q_C-\frac{RT}{nF}\ln\frac{\gamma_{B^{z+}}^{\beta}\gamma_{A^{\cdot}}^{\alpha}}{\gamma_B^{\beta}\,\gamma_{A^{z+}}^{\alpha}}=E_f^{\Theta}-\frac{RT}{nF}\ln Q_C \qquad \textbf{15.34}$$

El término $E_f^{\Theta}=E^{\Theta}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{\gamma_{B^{z+}}^{\beta}\gamma_{A^{\cdot}}^{\alpha}}{\gamma_B^{\beta}\,\gamma_{A^{z+}}^{\alpha}}$ se puede fijar trabajando con un electrolito inerte que permita fijar la fuerza iónica para que los factores de actividad iónicos queden determinados. El electrolito inerte que regla I, no debe participar en los procesos de electrodos asociados con la reacción neta.

Así definida, se puede trabajar con concentraciones en lugar de actividades.

En el caso de una hemirreacción, trabajando de esta manera, se hablará de potencial formal y como tal depende de la fuerza iónica. Estos potenciales formales se expresan indicando la fuerza iónica a la que fueron medidos.

Consideremos la hemirreacción

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$$

El potencial de este electrodo referido al ENH será

$$E=E^{\Theta}+\frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}}\ln\frac{m_{Fe^{+3}}\gamma_{Fe^{+3}}}{m_{Fe^{+2}}\gamma_{Fe^{+2}}}=E^{\Theta}+\frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}}\ln\frac{\gamma_{Fe^{+3}}}{\gamma_{Fe^{+2}}}+\frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}}\ln\frac{m_{Fe^{+3}}}{m_{Fe^{+2}}}=E_f^{\Theta}+\frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}}\ln\frac{m_{Fe^{+3}}}{m_{Fe^{+2}}} \qquad \textbf{15.35}$$

Aquí,

$$E_f^{\Theta}=E^{\Theta}+\frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}}\ln\frac{\gamma_{Fe^{+3}}}{\gamma_{Fe^{+2}}} \qquad \textbf{15.36}$$

Los factores de actividad serán constantes trabajando a fuerza iónica constante.

Si se determina el potencial formal a distintas fuerzas iónicas, extrapolando a fuerza iónica nula se obtiene el valor del potencial normal $E_f^{\varnothing}$. En estos procesos de extrapolación, la existencia de equilibrios múltiples y procesos de complejación pueden afectar el valor del potencial normal.

15.16 Definición operacional y medida del pH

La definición de pH ha evolucionado desde su introducción en 1909. Originalmente, Sørenson propuso que pH=-log(c_{H+}), donde c_{H+} es la concentración de protones, pero actualmente se acepta que en lugar de concentraciones, esta propiedad debe definirse en términos de la actividad de protones.

$$pH = -\log a_{H^+} \qquad \textbf{15.37}$$

En escala de molalidades

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \gamma_{H^+} \frac{m_{H^+}}{m^{\Theta}} \qquad \textbf{15.38}$$

Esta expresión constituye una definición operacional del pH, ya que la actividad de iones individuales no puede ser evaluada experimentalmente.

La medida del pH puede realizarse armando la pila, conocida bajo el nombre de celda de Harned que se caracteriza por que no tiene junta líquida (celda sin transferencia).

Pt | H_2 | buffer S, Cl^- | AgCl | Ag

Donde S es el buffer estándar. La concentración de cloruros puede obtenerse de soluciones de NaCl o KCl. El proceso neto que determina el funcionamiento de esta pila es la reacción donde el H_2 se oxida y el AgCl(s) se reduce de acuerdo con ½ H_2(g) + AgCl(s) → Ag(s) + $H^+(a_+)$+ $Cl^-(a_-)$. La FEM de la pila (que se identifica como E_I) puede escribirse en escala de molalidades como

$$E_I = E^{\Theta} - \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{H^+}}{m^{\Theta}}\gamma_{H^+}\frac{m_{Cl^-}}{m^{\Theta}}\gamma_{Cl^-} = E^{\Theta} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}\gamma_{Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{Cl^-}}{m^{\Theta}} \qquad \textbf{15.39}$$

Reordenando términos con $E^{\varnothing}$ la FEM en condiciones estándar, se obtiene

$$-\ln a_{H^+}\gamma_{Cl^-} = \frac{F}{RT}\left(E_I - E^{\Theta}\right) + \ln\frac{m_{Cl^-}}{m^{\Theta}} \qquad \textbf{15.40}$$

Al término $\ln a_{H^+}\gamma_{Cl^-}$ si se transforma el logaritmo natural a decimal, se le conoce como función acidez, es decir,

$$p\left(a_{H^+}\gamma_{Cl^-}\right) = -\log a_{H^+}\gamma_{Cl^-} = \frac{2{,}303\times F}{RT}\left(E_I - E^{\Theta}\right) + \log\frac{m_{Cl^-}}{m^{\Theta}} \qquad \textbf{15.41}$$

Un aspecto que puede generar algunos inconvenientes experimentales al momento del cálculo del pH a partir de medidas potenciométricas radica en el

valor de $E^{\varnothing}$. Si ahora se arma la pila (cuya FEM indicaremos como E_{Ia}) que contiene una solución de molalidad (m) definida en HCl y de la que se conoce el factor de actividad medio $\gamma_{\pm}$,

$$Pt \mid H_2 \mid HCl(m,\gamma_{\pm}) \mid AgCl \mid Ag$$

Entonces la FEM de esta pila se expresa

$$E_{I_a} = E^{\Theta} - 2\frac{RT}{F}\ln\frac{m}{m^{\Theta}}\gamma_{\pm} \qquad \mathbf{15.42}$$

Si se restan las FEM E_I y E_{Ia}, la diferencia es independiente del valor de la FEM en estado estándar.

$$E_I - E_{I_a} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_{H^+}}{m^{\Theta}}\gamma_{H^+}\frac{m_{Cl^-}}{m^{\Theta}}\gamma_{Cl^-} + 2\frac{RT}{F}\ln\frac{m}{m^{\Theta}}\gamma_{\pm}$$

$$-\frac{RT}{F}\ln\frac{m_{H^+}}{m^{\Theta}}\gamma_{H^+}\frac{m_{Cl^-}}{m^{\Theta}}\gamma_{Cl^-} + 2\frac{RT}{F}\ln\frac{m}{m^{\Theta}}\gamma_{\pm} = -\frac{RT}{F}n\frac{m_{H^+}}{m^{\Theta}}\gamma_{H^+}\frac{m_{Cl^-}}{m^{\Theta}}\gamma_{Cl^-} + 2\frac{RT}{F}\ln\frac{m}{m^{\Theta}}\gamma_{\pm} \qquad \mathbf{15.43}$$

Es importante tener presente que en la primera de estas pilas, al existir un buffer en el electrodo de hidrógeno, los factores de actividad de los protones y la de cloruros no se pueden reemplazar por el factor de actividad medio, como en el caso de la segunda pila.

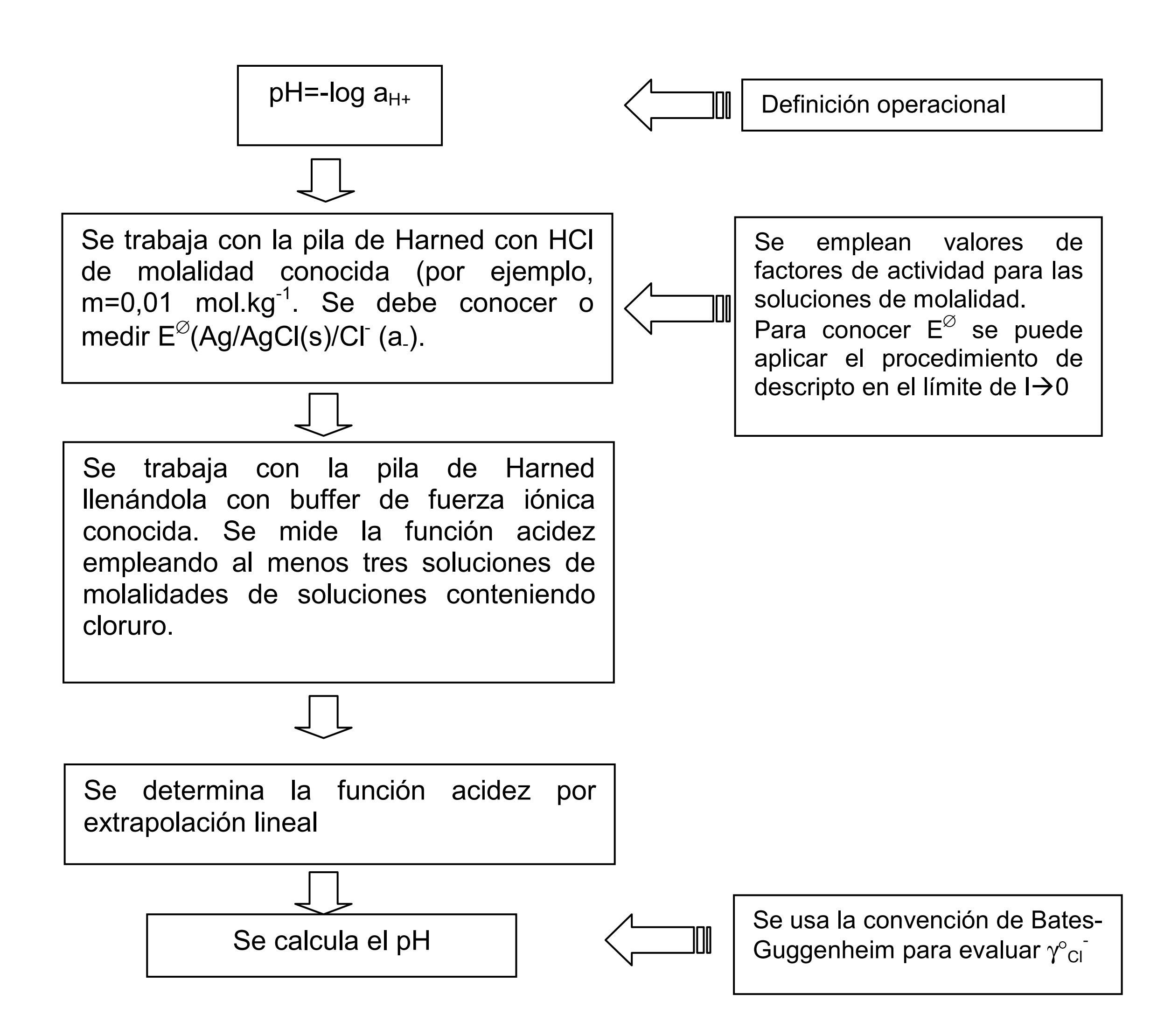
El pH puede evaluarse según la definición operacional a partir de la función acidez introducida previamente, pero en esta última expresión es necesario conocer el factor de actividad del ión cloruro de manera independiente.

El procedimiento aconsejado consiste en armar pilas de Harned a distintas concentraciones y evaluar la función acidez en el límite de bajas concentraciones de cloruro ($m_{Cl^-}\rightarrow 0$). En este límite, el factor de actividad puede calcularse empleando el criterio de Bates-Guggenheim con el factor C=1,5 $(mol.kg^{-1})^{1/2}$ en el intervalo de temperatura comprendido entre 5 y 50°C. Se aconseja realizar el procedimiento midiendo al menos tres soluciones de distintas concentraciones en iones cloruros correspondientes a I<0,5 $mol.kg^{-1}$ para evaluar la función acidez a $m_{Cl^-}\rightarrow 0$.

Esto permite escribir $\log\gamma_{\pm}^{0} = -A\frac{\sqrt{I}}{1+1{,}5\sqrt{I}}$. De esta forma,

$$p_0\left(a_{H^+}\gamma_{Cl^-}\right) = -\frac{lím}{m_{Cl^-}\rightarrow 0}\log a_{H^+}\gamma_{Cl^-} \qquad \mathbf{15.44}$$

La IUPAC recomienda la siguiente secuencia de operaciones para obtener el pH de una solución (R.P. Buck et al., Pure and Applied Chemistry, **74** (2002), 2169–2200).



El pH de un estándar primario (PS = Primary Standard) queda se expresa como

$$pH(PS) = \frac{lím}{m_{Cl^-} \to 0}\left[\left(E_I - E^{\Theta}\right)\frac{2{,}303F}{RT} + \log\frac{m_{Cl^-}}{m^{\Theta}}\right] - A\frac{\sqrt{I}}{1+1{,}5\sqrt{I}} \qquad \mathbf{15.45}$$

En principio, un buffer estándar para ser elegido como SP, debe reunir una serie de requisitos, algunos de los cuales incluyen una baja dependencia del pH con la temperatura (<0,01 K^{-1}), cambios entre 0,01 y 0,20 unidades de pH

frente a cambios en la concentración del buffer, introducir una fuerza iónica menor a 0,1 mol.kg^{-1}, para poder emplear la convención de Bates-Guggenheim, entre otros. (Para mayores detalles puede consultarse A.K. Covington, en CRC Handbook of Chemistry and Physics (89th Ed, 2008-2009), D. Lide Ed, sección 8, pg 32-36). En general, los buffers primarios cubren la medida del pH entre 3 y 10.

Un buffer se considerará patrón secundario (SS) cuando no cumpla con todos los requisitos esperables para un SP, en particular, entre otros, por dificultades para alcanzar consistencia en las medidas, problemas en la naturaleza del buffer, potenciales de junta importantes, o ser inadecuados para quedar englobados en la convención de Bates-Guggenheim. Un ejemplo de este tipo de estándar secundario es el buffer ácido acético/acetato.

En las medidas prácticas, la medida de pH se alcanza comparando las FEM de dos pilas, en la que uno de los electrodos contiene la solución a estudiar y el electrodo de referencia, y la segunda conteniendo el EP enfrentado contra el mismo electrodo de referencia como hemicelda.

Así, si la medida operacional del pH se esquematiza como se indica a continuación:

Pila 1: $Electrodo\ de\ referencia\ \left|KCl(aq, m > 3{,}5\ mol.kg^{-1}\right|\ \left|solución\ X\right|H_2(g)\left|Pt\right.$ E(X)

Pila 2: $Electrodo\ de\ referencia\ \left|KCl(aq, m > 3{,}5\ mol.kg^{-1}\right|\ \left|solución\ S\right|H_2(g)\left|Pt\right.$ E(S)

Luego, el pH de la solución desconocida es

$$pH(X) = pH(S) + \left[E(S) - E(X)\right]\frac{2{,}303F}{RT} \qquad \mathbf{15.46}$$

Si se hubiese preparado una solución 0,05 mol.kg-1 en ftalato ácido de potasio se conoce que tiene un pH de 4,005 a 298 K. Luego, si la solución X tiene pH en ese entorno, resulta

$$pH(X) = 4{,}005 + \left[E(S) - E(X)\right]\frac{2{,}303F}{R.298K}$$

En la siguiente tabla se muestran valores de pH(S) de algunos buffers entre 0 y 50°C.

Tabla 15.3: *pH(S) de buffers estándares en medidas de pH.*

Temperatura / °C → **Buffer**	**0**	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**	**30**	**35**	**40**	**45**	**50**
Citrato diácido de potasio 0,5 mol kg^{-1}	3,863	3,840	3,820	3,802	3,788	3,776	3,766	3,759	3,756	3,754	3,749
Biftalato de potasio 0,5 mol kg^{-1}	4,000	3,998	3,997	3,998	4,000	4,005	4,011	4,018	4,022	4,027	4,050
Na_2HPO_4 (0,03043 mol kg^{-1})+NaH_2PO_4 (0,008695 mol kg^{-1})	7,534	7,500	7,472	7,448	7,429	7,413	7,400	7,389	7,386	7,380	7,367
$NaHCO_3$(0,025 mol kg^{-1}) + Na_2CO_3 (0,025 mol kg^{-1})	10,317	10,245	10,179	10,118	10,062	10,012	9,966	9,926	9,910	9,889	9,828

En soluciones diluidas, es válida la definición de pH en términos de la concentración molar o en la escala de molalidad

$$pH = -\log\left(\gamma_{\pm} c_{H^+} / M\right) \pm 0{,}02 \qquad pH = -\log\left(\gamma_{\pm} m_{H^+} / mol.kg^{-1}\right) \pm 0{,}02$$

En estas ecuaciones, $\gamma_{\pm}$ es el coeficiente de actividad medio de un electrolito 1:1 valente. El valor de incerteza que se indica se origina en el empleo del factor de actividad medio de un electrolito 1:1 con el fin de obtener la concentración de iones hidrógeno (esto significa un 3,9% de incerteza en este cálculo que corresponden a 0,02 unidades de pH).

15.17 Electrodo de vidrio

El electrodo de vidrio se emplea siempre en reemplazo del electrodo de hidrógeno. La pila que se forma es la siguiente

$$Electrodo\,de\ referencia\ \left|KCl(aq, m > 3{,}5\ mol.kg^{-1}\right|\ \left|solución\,X\right|vidrio\left|\ H^+, Cl^-\right|AgCl(s)\left|Ag\right.$$

La solución a la derecha del electrodo de vidrio es un buffer de KH_2PO_4 y Na_2HPO_4 conteniendo NaCl 0,1 mol.dm^{-3}. Como electrodo de referencia se puede emplear el electrodo de Ag/AgCl/Cl^-, el electrodo de calomel, etc.

15.18 Pilas de concentración. Expresión de la FEM en pilas de concentración con transporte y sin transporte. Determinación del número de transporte de los iones

Cuando se analiza una interfase entre dos soluciones de distinta concentración, se observa que los procesos de difusión que espontáneamente tienen lugar en la interfase, generan una diferencia de potencial eléctrico, siempre y cuando las especies iónicas tengan movilidades distintas. Esta diferencia de potencial existe independientemente que las soluciones formen o no parte de una pila de concentración. Considere dos soluciones de HCl de distinta concentración ($a_{\pm} > a_{\pm}'$) en contacto líquido/líquido como se esquematiza en la Fig. 15.4.

Como el coeficiente de difusión del protón es mayor que la del anión, en el proceso de difusión que tiene lugar, los cationes avanzan hacia la solución más diluida incrementando el potencial eléctrico de esa solución, y como

consecuencia, la solución más concentrada adquiere un potencial negativo.

Esta diferencia de potencial persiste mientras exista el gradiente de concentración. En el equilibrio, desparece, como desparece la interfase y la concentración se vuelve uniforme.

A través de la interfase existe una diferencia de potencial $\Phi_2 > \Phi_1$.

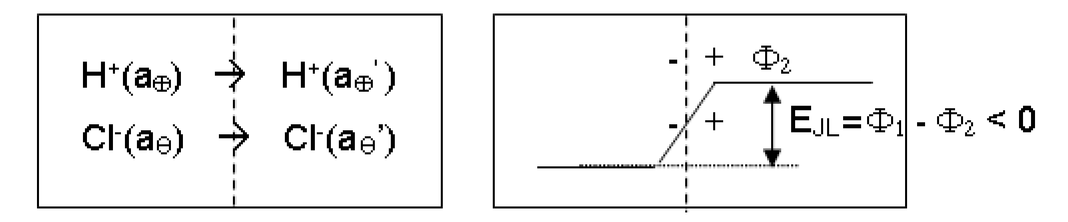


Fig. 15.4: *Diferencia de potencial en la interfase entre dos soluciones de HCl de distinta concentración*

A la diferencia $\Phi_1 - \Phi_2$ se le llama potencial de unión líquida E_{JL}. *En general, a través de cualquier interfase siempre aparece una diferencia de potencial, de manera que la que se ha considerado aquí es un caso particular en un cuadro más general*.

Consideremos una membrana semipermeable a un ión (por ejemplo el catión), como se indica en la Fig. 15.5. En este caso, la diferencia de potencial se obtiene del análisis de la igualdad entre los potenciales electroquímicos

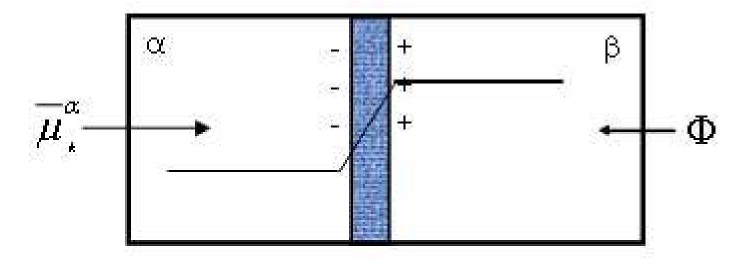


Fig. 15.5: *Sistema de dos soluciones o fases como las indicadas en la Fig 15.4, separadas por una membrana semipermeable a una especie (k)*

Como se ha visto, la condición general de equilibrio para la especie k es $\overline{\mu}_k^\alpha = \overline{\mu}_k^\beta$,

Reordenando,

$$\Phi^\alpha - \Phi^\beta = \frac{\mu_k^\beta - \mu_k^\alpha}{z_k.F} = \frac{\mu_k^0 - \mu_k^0}{z_k.F} + \frac{RT}{z_k.F}.\ln\frac{a_k^\beta}{a_k^\alpha}$$

Luego

$$\varepsilon = \Phi^{\alpha} - \Phi^{\beta} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{z_k.F}.\ln\frac{a_k^{\beta}}{a_k^{\alpha}} \qquad \textbf{15.47}$$

La diferencia de potencial que se establece depende de las actividades de la especie en las distintas fases.

En una pila, la presencia de un proceso de flujo a través de la interfase implica que el sistema no se encuentra en equilibrio termodinámico. Sin embargo, las mediciones de FEM pueden hacerse en una escala de tiempo tal que los efectos asociados con la difusión pueden analizarse en condiciones de estado estacionario.

15.19 Movilidad iónica. Número de transporte

En presencia del campo eléctrico, los iones se mueven en la solución con distintas velocidades, las que son proporcionales a la intensidad del campo (|**E**|) o gradiente de potencial electrostático,

Admitiendo un gradiente constante entre electrodos separados a la distancia L, entonces (|**E**| = V/L).

La constante de proporcionalidad entre la velocidad de un ión y |**E**| se denomina *movilidad* ***u***, de manera que $v_{ión} = u_{ión}.|\mathbf{E}|$. La movilidad se define como la velocidad en $m.s^{-1}$ que adquiere el ión en un campo eléctrico de 1 $voltio.m^{-1}$.

Bajo la acción de un campo eléctrico, los iones positivos o cationes migran al cátodo, mientras los iones negativos o aniones hacia el ánodo.

La cantidad de carga total (q) que se desplaza en la solución es la suma de las contribuciones de ambos tipos de iones, cationes ($q_{\oplus}$) y aniones ($q_{\ominus}$). Esta debe ser igual a la cantidad de carga que circula externamente por el circuito. Luego:

$$q = q_{\oplus} + q_{\ominus} \qquad \textbf{15.48}$$

La carga que transporta una ion k-ésimo (q_k) está relacionada con la concentración de partículas ($ñ_k$) de carga $z_k e_0$. Luego,

$$q_k = ñ_k z_k e_0 A v_k t \qquad \textbf{15.49}$$

La carga total q es

$$q_k = \sum_k \tilde{n}_k z_k e_0 A v_k t \qquad \textbf{15.50}$$

La intensidad de corriente es la cantidad de carga que circula por unidad de tiempo,

$$i = i_{\oplus} + i_{\ominus}$$

Si el ión se desplaza con una velocidad v_k, y atraviesa una sección transversal de área A, el número de partículas de carga z_k que atraviesan *A* por unidad de tiempo, está dado por

$$i_k = \tilde{n}_k z_k e_0 A v_k$$

$$i = \sum_k \tilde{n}_k z_k e_0 A v_k \qquad \textbf{15.51}$$

En términos de la movilidad $u_k = \dfrac{v_k}{|E|}$

$$i_k = \tilde{n}_k z_k e_0 A u_k |E|$$

$$i = \sum_k \tilde{n}_k z_k e_0 A u_k |E| \qquad \textbf{15.52}$$

Se define como número de transporte t_k, a la fracción de la carga total que es transportada por el k-ésimo ión.

Es posible expresar el número de transporte en términos de todas las magnitudes que aparecen en las ecuaciones previas.

$$t_k = \frac{q_k}{q} = \frac{i_k}{i} = \frac{\tilde{n}_k z_k u_k}{\sum_k \tilde{n}_k z_k u_k} \qquad \textbf{15.53}$$

El número de transporte puede determinarse a partir de mediciones de fuerza electromotriz de pilas de concentración. Para mayores detalles, ver el Capítulo 18.

15.20 Pilas de concentración

A diferencia de las pilas químicas, una pila de concentración es un dispositivo que funciona sobre la base de una transferencia de electrolito desde una región donde la solución es más concentrada a otra de menor concentración.

Las pilas de concentración se clasifican

- ✓ ***Pilas de concentración con transporte***

Este tipo de pilas se agrupan en dos tipos generales,

- pilas de concentración de electrodo siendo la siguiente un ejemplo típico,

$$T - Pt / H_2(g,\ p_2) / HCl(a) / H_2(g,\ p_1) / Pt - T' \quad con \quad p_2 > p_1$$

- Pilas de concentración de electrolito, como por ejemplo,

$$T - Pt / H_2(g) / HCl(a') \vdots HCl(a) / H_2(g) / Pt - T' \quad con \quad a > a'$$

✓ ***Pilas de concentración sin transporte***

Son dos pilas químicas con los mismos electrodos pero conectadas a través de un electrodo común. Por ejemplo,

$$T - Pt / H_2(g) / HCl(a) / AgCl(s) / Ag(s) / HCl(a') / H_2(g) / Pt - T' \quad con \quad a > a'$$

Analizaremos con detalle los distintos tipos de pilas.

15.20.1 Pilas de concentración con transporte

Consideremos las siguientes pilas construidas con electrodos de primera especie (pila 1) y de segunda especie (Pila 2)

Pila 1: $T - Pt / H_2(g) / HCl(a') \vdots HCl(a) / H_2(g) / Pt - T' \quad con \quad a > a'$

Pila 2: $T - Ag / AgCl(s) / HCl(a) \vdots HCl(a') / AgCl(s) / Ag - T' \quad con \quad a > a'$

En estos casos, cuál de las soluciones es el cátodo (o el ánodo) depende de la concentración en cada electrodo y del tipo de electrodo. En el primer caso, los electrodos son reversibles a cationes (H^+), mientras que en el segundo a la actividad de iones cloruros. Los símbolos T y T' se refieren a la naturaleza de los terminales empleados, que deben ser de la misma naturaleza que los del potenciómetro empleado en la medición de la FEM de estas pilas.

La transferencia de una cierta cantidad de electrolito de la región de mayor concentración a la de menor concentración determina la diferencia de potencial.

Sin embargo, en una pila de este tipo, existe transferencia de iones a través de la interfase *en la cual preexiste una diferencia de potencial*. El sentido de la transferencia de iones en la pila es diferente a la forma en que se generó (*proceso difusional espontáneo*) (Ver el esquema en la Fig. 15.5).

En una pila de concentración con transporte, los cationes deben desplazarse a

través de la interfase desde la región anódica a la catódica y, en algunos sistemas la diferencia de potencial en la interfase puede sumarse o restarse a la que se genera en los electrodos.

En lo que sigue, se estudiarán las dos pilas mencionadas previamente. En todos los casos, analizaremos los procesos en cada electrodo y expresaremos la energía libre de la hemirreacción.

✓ *Análisis de los procesos en la pila 1*

$$T - Pt / H_2(g) / HCl(a') \vdots HCl(a) / H_2(g) / Pt - T' \quad con \quad a > a'$$

En la pila pueden considerarse tres regiones y en consecuencia, tres cambios de energía libre por mol de reacción (o de manera equivalente, por Faraday de electricidad), los que estarán definidos sobre la base de los procesos en el ánodo, cátodo y la interfase, a saber ΔG_a, ΔG_c y ΔG_{int} respectivamente.

a.- región anódica

½ H_2(g, p) → H^+($a_\oplus$') + e^- $\qquad \Delta G_a = \Delta G_a^\Theta + RT \ln \frac{a_+'}{\sqrt{p_{H_2}}}$ **15.54**

b.- región catódica

H^+($a_\oplus$) + e^- → ½ H_2(g, p) $\qquad \Delta G_c = \Delta G_c^\Theta + RT \ln \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{a_+}$ **15.55**

Al ser las reacciones en el cátodo y en el ánodo opuestas, los cambios en el estado estándar son iguales pero de signo contrario, esto es, $\Delta G^{\varnothing}_c = -\Delta G^{\varnothing}_a$

c.- región interfacial

En la interfase, por mol de reacción (equivalente a 1 Faraday de carga que circulan por el sistema), un número de moles coincidente con el número de transporte del catión ($t_\oplus$) es transferido desde el ánodo al cátodo y simultáneamente, un número de moles coincidente con el número de transporte ($t_\ominus$) del anión es transferido desde el cátodo al ánodo (Para más detalles ver el Capítulo 18).

Región anódica		Región catódica
$t_\oplus$ $H^+(a_\oplus')$	→	$t_\oplus$ $H^+(a_\oplus)$
$t_\ominus$ Cl^- $(a_\ominus')$	←	$t_\ominus$ $Cl^-(a_\ominus)$

La transferencia de 1 mol de cationes a través de la interfase se expresa como:

$$\Delta G_{\oplus} = \mu'_{\oplus} - \mu_{\oplus} = RT \ln \frac{a_+}{a'_+} \qquad \textbf{15.56}$$

De manera similar, para los aniones se verifica

$$\Delta G_{\Theta} = \mu_{\Theta} - \mu'_{\Theta} = RT \ln \frac{a'_{\Theta}}{a_{\Theta}} \qquad \textbf{15.57}$$

Pero, considerando que sólo las fracciones de moles $t_{\oplus}$ y t_{Θ} son transferidas a través de esta interfase, el cambio de energía libre en la interfase es, por mol de grado de avance, $\Delta G_{int}=t_{\oplus}\Delta G_{\oplus}+t_{\Theta}\Delta G_{\Theta}$. Si este proceso genera una diferencia de potencial E_{JL} debido a las distintas movilidades de los iones en la junta líquida, se debe cumplir, en estado estacionario que $\Delta G_{int}=-z\cdot F\cdot E_{JL}$,

$$\Delta G_{\text{int}} = -zFE_{JL} = t_{\oplus}\Delta G_{\oplus} + t_{\Theta}\Delta G_{\Theta} = t_{\oplus} RT \ln \frac{a_{\oplus}}{a'_{\oplus}} + t_{\Theta} RT \ln \frac{a'_{\Theta}}{a_{\Theta}} \qquad \textbf{15.58}$$

En esta ecuación E_{JL} es el potencial de junta líquida originado por el proceso difusional. Si puede admitir que las relaciones de actividades satisface la siguiente relación,

$$\frac{a_{\Theta}}{a'_{\Theta}} \approx \frac{a_{\Theta}}{a'_{\Theta}} \approx \frac{a_{\pm}}{a'_{\pm}}$$

Esta puede justificarse sobre la base de la ley límite de Debye-Hückel, según la cual

$\log \gamma_{\pm} = -A.|z_{\oplus}.z_{\Theta}|.\sqrt{I}$ con $I = ½ \sum m_i.z_i^2$ (fuerza iónica)

$\log \gamma_{\oplus} = -A\, z_{\oplus}^2.\sqrt{I}$ y $\log \gamma_{\Theta} = -A\, z_{\Theta}^2.\sqrt{I}$

Entonces, $\gamma_{\oplus} \approx \gamma_{\Theta}$ y $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{\oplus}.\gamma_{\Theta} \approx \gamma_{\Theta}^2 \approx \gamma_{\oplus}^2$, que justifica la aproximación realizada en la relación de actividades iónicas.

Introduciendo esta relación en la expresión para ΔG_{int}, tomando factores comunes y reordenando se obtiene:

$$-zFE_{JL} = (t_{\oplus} - t_{\Theta}) RT \ln \frac{a_{\pm}}{a'_{\pm}} = \frac{(u_{\oplus} - u_{\Theta})}{(u_{\oplus} + u_{\Theta})} RT \ln \frac{a_{\pm}}{a'_{\pm}} \qquad \textbf{15.59}$$

Esta ecuación pone de manifiesto el papel que juegan las movilidades en la magnitud del potencial de unión o junta líquida.

Si $u_{\oplus} \approx u_{\Theta}$, $E_{JL} \approx 0$ o en todo caso es mucho menor que la FEM de la pila. Esto justifica cualitativamente la razón por la cual un puente salino permite disminuir o eventualmente eliminar el potencial entre dos soluciones. Obsérvese que E_{JL} será positivo si el $t_{\Theta} > t_{\oplus}$, mientras que será negativo en caso contrario.

15.20.2 Expresión de la FEM de la pila con transporte

El cambio de energía libre en esta pila, por mol de reacción o de grado de avance, está dado por

$$\Delta G = \Delta G_C + \Delta G_a + \Delta G_{int}$$

Reemplazando por las expresiones indicadas previamente, e introduciendo la notación E_{ct} para indicar que se trata de una pila de concentración con transporte

$$\Delta G = -zFE_{ct} = RT \ln \frac{a_{\oplus}^{'}}{a_{\oplus}} + t_{\oplus} RT \ln \frac{a_{\oplus}}{a_{\oplus}^{'}} + t_{\Theta} RT \ln \frac{a_{\Theta}^{'}}{a_{\Theta}} = (1 - t_{\oplus}) RT \ln \frac{a_{\oplus}^{'}}{a_{\oplus}} + t_{\Theta} RT \ln \frac{a_{\Theta}^{'}}{a_{\Theta}} \qquad \textbf{15.60}$$

Reordenando,

$$\Delta G = -zFE_{ct} = t_{\Theta} RT \ln \frac{a_{\oplus}^{'}}{a_{\oplus}} + t_{\Theta} RT \ln \frac{a_{\Theta}^{'}}{a_{\Theta}} = t_{\Theta} RT \ln \frac{a_{\oplus}^{'} a_{\Theta}^{'}}{a_{\oplus} a_{\Theta}} = 2 t_{\Theta} RT \ln \frac{a_{\pm}^{'}}{a_{\pm}}$$

Finalmente,

$$E_{ct} = -2t_{\Theta} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm}^{'}}{a_{\pm}} \quad \Rightarrow \quad E_{ct} = 2t_{\Theta} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^{'}} \qquad \textbf{15.61}$$

15.20.3 FEM de la pila con puente salino

Si entre las soluciones se intercala un puente salino, construido sobre la base de agar-agar impregnado de KNO_3 saturado, o simplemente una solución saturada de KNO_3, el potencial de unión líquida puede disminuirse considerablemente, por debajo del error experimental en la medida de la FEM de la pila pero permitiendo que se mantenga el contacto eléctrico entre los electrodos.

La pila con el puente salido en cuestión se escribe ahora como

T-Pt/H_2(g)/ HCl(a’) ⏐⏐ HCl (a) /H_2(g)/Pt-T’

En esta pila, la doble barra indica puente salino. En estas condiciones $E_{JL} \approx 0$, y la FEM de esta nueva pila con puente (E_{cp}) está dada por la suma de las

energías libres expresadas por las Ec. 15.54 y 15.55

$$-zFE_{cp} = RT\ln\frac{a'_{\oplus}}{a_{\oplus}} \approx RT\ln\frac{a'_{\oplus}}{a_{\oplus}} \qquad \textbf{15.62}$$

Luego,

$$E_{cp} \approx \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\oplus}}{a'_{\oplus}} \qquad \textbf{15.63}$$

En la pila de concentración con transporte, es fácil reescribirla de la siguiente manera,

$$E_{ct} = E_{cp} + E_{JL} \qquad \textbf{15.64}$$

La medida de E_{cp} y E_{ct} permite obtener una rápida expresión para E_{JL}, a saber

$$E_{JL} = E_{ct} - E_{cp} \approx (2t_{\ominus} - 1)\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\oplus}}{a'_{\oplus}} = (t_{\ominus} - t_{\oplus})\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\oplus}}{a'_{\oplus}} \qquad \textbf{15.65}$$

Esta ecuación es idéntica a la deducida para el potencial de unión líquida.

El balance de los cambios energía libre en las regiones analizadas, indica que para la pila de concentración con transporte, el proceso neto ***por mol de grado de avance de reacción*** es equivalente a transferir ***$t_{\ominus}$ moles de la solución más concentrada (cátodo) a la más diluida (ánodo).*** Así,

$$t_{\ominus}\ HCl\ (a) \rightarrow t_{\ominus}\ HCl\ (a')$$

El cambio de energía libre neto, puede calcularse sobre la base de la isobara de reacción

$$\Delta G = RT\ln Q_a = -zFE_{ct} \quad donde \quad Q_a = \left(\frac{a'}{a}\right)^{t_{\ominus}} \approx \left(\frac{a'_{\pm}}{a_{\pm}}\right)^{2t_{\ominus}} \quad \Rightarrow \quad E_{ct} \approx 2t_{\ominus}\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{\pm}}{a'_{\pm}}\right)$$

Luego

$$\Delta G = -zFE_{ct} = RT\ln\left(\frac{a'_{\pm}}{a_{\pm}}\right)^{2t_{\ominus}} \quad \Rightarrow \quad E_{ct} = 2t_{\ominus}\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{\pm}}{a'_{\pm}}\right) \qquad \textbf{15.66}$$

Para que la pila funcione, debe verificarse que $a_{\pm} > a_{\pm}'$.

- *Análisis de los procesos en la pila 2*

$$T - Ag/AgCl(s)/HCl(a) \vdots HCl(a')/AgCl(s)/Ag - T' \quad con \quad a > a'$$

En forma resumida se analizarán los procesos que tienen lugar en ella por mol de grado de avance de la reacción que determinan el funcionamiento de la pila.

En la interfase, las transferencias involucran a los iones cloruros (involucrados en el proceso redox, que migran desde la región catódica a la anódica, y a los protones (**no involucrados en los procesos redox**) que migran desde la región anódica a la catódica. Por mol de proceso neto, $t_{\oplus}$ moles de protones y $t_{\ominus}$ moles de cloruros migran en las direcciones indicadas.

Región catódica	Interfase	Región anódica
Ag/AgCl(s)/HCl(a)	HCl(a) / HCl(a')	HCl(a')/ AgCl(s)/Ag
$Ag + Cl^{-}(a_{\ominus}) \rightarrow AgCl(s) + e^{-}$ **Desaparece** 1 mol de $Cl^{-}(a_{\ominus})$	Región anódica ¦ Región catódica	$AgCl(s) + 1e^{-} \rightarrow Ag + Cl^{-}(a_{\ominus}')$ **Aparece** 1 mol de Cl-($a_{\ominus}$')
Balance: **(1- $t_{\ominus}$)** = $t_{\oplus}$ **moles de HCl($a_{\pm}$) desaparecen en el ánodo**.	$t_{\oplus}\ H^{+}(a_{\oplus}') \rightarrow t_{\oplus}\ H^{+}(a_{\oplus})$ $t_{\ominus}\ Cl^{-}(a_{\ominus}') \leftarrow t_{\ominus}\ Cl^{-}(a_{\ominus})$	*Balance*: **(1- $t_{\ominus}$) = $t_{\oplus}$ moles de HCl($a_{\pm}$') aparecen en el cátodo**

En el esquema de reacción convencional por mol de grado de avance,

$$t_{\oplus}\ \mathbf{HCl(a_{\pm})} \rightarrow t_{\oplus}\ \mathbf{HCl(a_{\pm}')}$$

El cambio de energía libre que tiene lugar en este proceso es

$$\Delta G = RT \ln Q_a = -zFE_{ct} \quad donde \quad Q_a = \left(\frac{a'}{a}\right)^{t_{\oplus}} \approx \left(\frac{a_{\pm}'}{a_{\pm}}\right)^{2t_{\oplus}} \quad \Rightarrow \quad E_{ct} \approx 2t_{\oplus}\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{\pm}}{a_{\pm}'}\right) \qquad \textbf{15.67}$$

Para que la pila funcione debe verificarse que $a_{\pm} > a_{\pm}'$. En la segunda pila, la solución más concentrada se halla en el ánodo, mientras que en el primer caso, estaba en el cátodo. En las dos pilas, z = 1.

Es posible generalizar el resultado para el caso de una pila con electrolitos del tipo $A_{\nu\ominus}.C_{\nu\oplus}$ y especies con valencias $A^{z\ominus}$ y $C^{z\oplus}$ las expresiones de la FEM. Recordando que la actividad media se define como $a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu+}.a_{-}^{\nu-}$, y por la condición de electroneutralidad de la solución se debe cumplir $\nu_{\oplus}z_{\oplus} = |\nu_{\ominus}z_{\ominus}|$, la FEM de la pila con transporte con electrodos reversibles a cationes se expresa como:

$$E_{ct} = t_{\ominus}\frac{\nu}{\nu_{\oplus}z}\cdot\frac{RT}{F}\cdot\ln\frac{a_{\pm}}{a_{\pm}'} \qquad \textbf{15.68}$$

15.20.4 Pila de concentración sin transporte

Una pila de estas características está constituida por dos pilas químicas del mismo electrolito conectadas en serie a través del mismo electrodo, de manera que los procesos de reducción que ocurren en este electrodo en la primera celda se compensen por los procesos de reducción en este mismo tipo de electrodo en la segunda celda. *El efecto es eliminar la transferencia de electrolito a través de cualquier tipo de interfase, prescindiendo de esta forma del término* E_{JL}.

Considere las siguientes pilas químicas

PILA QUÍMICA 1	**PILA QUÍMICA 2**
T-Pt/H_2(g)/ HCl(a) /AgCl(s)/ Ag-T'	T-Pt/H_2(g)/ HCl(a') /AgCl(s)/Ag-T'

Empleando estas pilas, se pueden construir las siguientes pilas de concentración sin transporte:

✓ *Pila de concentración sin transporte 1*

T-Pt/H_2(g) / HCl(a) /AgCl(s)/ Ag/ HCl(a') / H_2(g)/Pt-T'

La Fig. 15.6 esquematiza la manera en que se conectan los electrodos. Debe observarse que el transporte de carga entre las soluciones se reemplaza por reacciones redox opuestas.

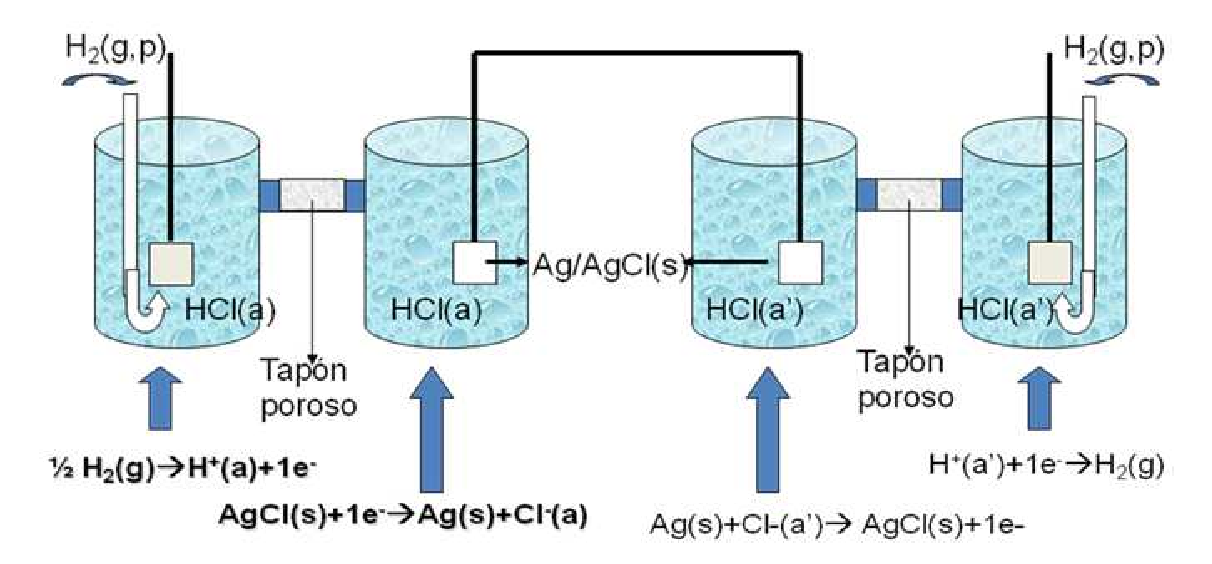


Fig. 15.6: *Esquema de funcionamiento de una pila de concentración sin transporte*

El proceso neto en esta pila por mol de reacción corresponde a la transferencia de un mol del electrolito de la solución más concentrada a la más diluida.

HCl(a') → HCl(a)

con a'> a para que el proceso pueda ocurrir en forma espontánea fuera de la pila.

El aumento de energía libre y la FEM de la pila sin transferencia (E_{st}) será:

$$\Delta\overline{G}_{ct} = RT\ln Q_a = -zF\,E_{st} \quad donde \quad Q_a = \frac{a}{a'} = \left(\frac{a_\pm}{a_\pm^{'}}\right)^2 \Rightarrow E_{st} = 2\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_\pm^{'}}{a_\pm} \qquad \textbf{15.69}$$

La comparación de la FEM de la pila sin transporte (E_{st}) con la correspondiente a aquella con transporte (E_{ct}) en la que el fenómeno espontáneo sea transferir electrolito desde la solución *a'* hasta la solución *a*, cumple la condición expresada en la Ec. 15.70,

$$E_{ct} = t_\ominus \cdot E_{st} \qquad \textbf{15.70}$$

Esta ecuación muestra que el número de transporte puede ser evaluado midiendo al FEM de la pila de concentración con y sin transporte empleando como ánodo y cátodo de cada pila el mismo tipo de electrodo.

✓ *Pila de concentración sin transporte 2*

T-Ag/AgCl(s) / HCl(a)/H_2(g)/Pt/H_2(g)/ HCl(a') / AgCl(s)/Ag-T''

Este segundo tipo de pila se caracteriza porque el proceso neto corresponde a un sistema equivalente al construido con electrodos reversibles a aniones.

Un análisis similar muestra que la FEM de esta pila está dada por la siguiente expresión:

$$E_{ct} = t_\oplus \cdot E_{st} \qquad \textbf{15.71}$$

El número de transporte se calcula como $t_\oplus = \dfrac{E_{ct}}{E_{st}}$.

15.21 Efecto del puente salino sobre el potencial de unión líquida

Es un hecho experimental que la intercalación de un puente salino constituido por una solución concentrada de un electrolito inerte, o de agar-agar embebido en una solución de KNO_3 o bien una placa porosa, producen una disminución

del potencial de unión líquida.

En la Tabla 15.4, se presentan valores de potenciales de unión líquida resultantes de medidas experimentales en la siguiente pila

T-Pt/Hg(l)/Hg_2Cl_2(s)/ HCl (0,1 M) /$\mathbf{x}_{KCl}$ / KCl (0,1 M)/ Hg_2Cl_2(s)/Hg/Pt-T'

En esta pila, x_{KCl} representa al electrolito intercalado entre la interfase de HCl/KCl cuya concentración se varía a los efectos de analizar su influencia en el potencial de unión líquida. En la Tabla 15.4, con **x** se indica la concentración el electrolito inerte intercalado, en este caso el mismo que el de la solución catódica.

Tabla 15.4: *Valores "experimentales" de potencial de junta líquida a 25℃ para distintas molalidades de KCl.*

x/M	0,1	0,2	0,5	1,0	2,5	3,5	4,2
E_{JL}/mV	27	20	13	8	3,4	1,1	<1

En la Fig. 15.7 puede apreciarse la disminución que experimenta el potencial de junta líquida con el incremento de la concentración de la sal que se emplea como puente salino. (Fuentes: J.J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry, Wiley Interscience, Nueva York, 1958, E.A. Guggenheim, J.Am.Chem.Soc, 52 (1930) 1315-1337)

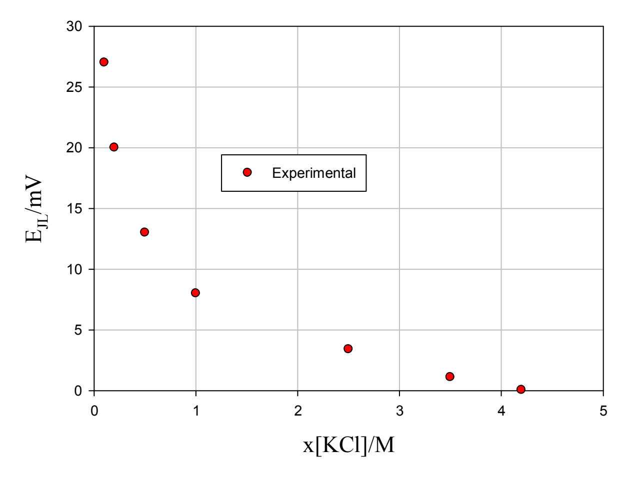


Fig. 15.7: *Comportamiento del potencial de junta líquida con la concentración del electrolito.*

Puede apreciarse que la diferencia de potencial entre las soluciones de ambos electrodos [HCl (0,1 M) / KCl (0,1 M)] en ausencia de puente es de 27 mV, un valor nada despreciable.

El potencial de unión líquida puede medirse empleando, por ejemplo, los siguientes pares de pilas,

PILA 1

$$T - Pt / H_2(g) / HCl(a') \vdots HCl(a) / H_2(g) / Pt - T' \quad con \quad a > a'$$

$$E_1 = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_+}{a_+^{'}} + E_{JL}$$

PILA 2

$$T - Ag / AgCl(s) / HCl(a) \vdots HCl(a') / AgCl(s) / Ag - T' \quad con \quad a > a'$$ T-

$$E_1 = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_\Theta^{'}}{a_\Theta} + E_{JL}$$

La suma de las FEM de estas pilas conduce a la siguiente expresión,

$$E = E_1 + E_2 = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_\oplus a_\Theta^{'}}{a_\oplus^{'} a_\Theta} + 2E_{JL}$$

La relación ($a_\oplus$ a_Θ')/($a_\oplus$' a_Θ) ≈1. Luego

$$E_{JL} \approx ½ (E_1 + E_2) \qquad \textbf{15.72}$$

Como el potencial de unión líquida se estima a partir de la Ec. 15.59,

$$E_{JL} = (t_\Theta - t_\oplus) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_\pm}{a_\pm^{'}} \qquad \textbf{15.73}$$

Recordando que t_Θ + $t_\oplus$ = 1, resulta

$$E_{JL} = (1 - 2 \cdot t_\oplus) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_\pm}{a_\pm^{'}} \qquad \textbf{15.74}$$

Una variante de este procedimiento puede adoptarse para realizar experimentos sencillos en un laboratorio de un curso básico de Fisicoquímica.

Consideremos la siguiente pila de concentración con transporte con a > a',

$$T - Ag / AgNO_3(a') \vdots AgNO_3(a) / Ag - T' \quad con \quad a > a'$$

La FEM de esta pila de concentración será $E_{ct} = 2 \cdot t_{\Theta} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^{'}}$

Si ahora se intercala un puente salino, por ejemplo, una solución de KNO_3 saturada,

$$T - Ag / AgNO_3(a') / KNO_3(sat) / AgNO_3(a) / Ag - T' \quad con \quad a > a'$$

En la pila de concentración con transporte, la transferencia en la interfase la realizan los iones NO_3^- y Ag^+ (especie electroactiva), pero al intercalar la junta líquida, la misma es reemplazada por los iones NO_3^- y K^+ (especie inerte). Por lo tanto, si el potencial de junta líquida se reduce como se observa en la Fig. 15.7, el único proceso neto a considerar será Ag^+ ($a_{\oplus}$) → Ag^+($a_{\oplus}$'). La FEM de la pila con puente salino, E_{cp}, estará dada por la expresión

$E_{cp} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{+}}{a_{+}^{'}} \approx \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^{'}}$. Luego,

$$E_{ct} = t_{\Theta} E_{st} \approx 2 \cdot t_{\Theta} \cdot E_{cp} \qquad \textbf{15.75}$$

Finalmente

$$t_{\Theta} = \frac{1}{2} \frac{E_{ct}}{E_{cp}} \qquad \textbf{15.76}$$

15.22 Dependencia del número de transporte con la concentración y su efecto en las medidas de la FEM de pilas de concentración con y sin transporte

La experiencia muestra que el número de transporte varía con la concentración. En consecuencia, las ecuaciones previas deben ser analizadas con cuidado, pues se ha supuesto que el número de transporte es constante al considerar el proceso global en todos los tipos de pilas de concentración.

La diferencia de potencial en la interfase entre las soluciones de actividad a y a', debe variar en forma continua en la región entre ellas, donde el potencial electrostático varía continuamente desde Φ_1 a Φ_2.

Considere una pila de concentración construida con electrodos de primera especie. Frente al pasaje de 1 F, el cambio de energía libre, dG_{TPint}, involucra la

transferencia de $t_\oplus/z_\oplus$ de cationes desde la región anódica a la catódica y $t_\ominus/|z_\ominus|$ moles de aniones desde el cátodo al ánodo a través de dicha interfase. Por simplicidad se considerará la situación de electrolitos 1:1 con $z_\oplus = |z_\ominus| = 1$ y que la solución más concentrada es la catódica, donde a T y p constantes, donde la actividad de la sal se toma como a',

$$dG_{int} = t_\oplus . d\mu_\oplus - t_\ominus d\mu_\ominus \qquad \textbf{15.77}$$

con $d\mu_\oplus = RT.d\ln a_\oplus$ y $d\mu_\ominus = RT.d\ln a_\ominus$.

El cambio de energía libre al pasar de la región de $a_\oplus \rightarrow a_\oplus'$ para los cationes y de $a_\ominus' \rightarrow a_\ominus$ para los aniones, se debe verificar

$$\Delta \overline{G}_{int} = \int_{a_+}^{a_+'} t_+ d\mu_+ + \int_{a_-}^{a_-'} t_- d\mu_- = -F\, E_{JL} \qquad \textbf{15.78}$$

La integración requiere en todos los casos conocer como varían los números de transporte con la concentración.

El aumento de energía libre y la FEM de la pila con transporte E_{ct} para esta pila serán:

$$\Delta \overline{G}_{ct} = \int_{a_\pm}^{a_\pm'} t_- \left(d\mu_+ - d\mu_-\right) = 2RT \int_{a_\pm}^{a_\pm'} t_- d\ln a_\pm = -F\, E_{ct} \qquad \textbf{15.79}$$

Al integrar esta ecuación, si no se conoce la dependencia de los t_k con la concentración, puede trabajarse con los números de transporte medio entre ambas soluciones. En este caso, las ecuaciones que se obtienen son las mismas que se trataron en las secciones previas.

15.23 Ejercicios de aplicación

Ejemplo 1:

Para la pila Ag/ $AgNO_3$ (0,01 M)/ $AgNO_3$ (0,1 M) / Ag se ha medido la FEM dando 0,0590 V a 25°C. Compare este resultado con el valor calculado empleando la información que se suministra en la siguiente tabla.

Concentración /M	t_+	$\gamma_\pm$
0,01	0,465	0,896
0,1	0,468	0,734

Las actividades medias de las soluciones 0,01 y 0,1 M calculados con la información suministrada son $8,96\times10^{-3}$ y $7,34\times10^{-2}$, respectivamente y el número de transporte promedio $<t_+>=0,4665$. Sobre la base de la Ec. 15.68,

$$E_{ct} = 2\times 0,5335 \cdot \frac{8.31\times 298}{96500} \cdot \ln\frac{7.34\times 10^{-2}}{8,96\times 10^{-3}} = 0,0576\ V$$

Ejemplo 2:

Consideremos la pila de concentración con transporte

$$T - Ag / AgCl(s) / HCl(0,1\ M) \vdots HCl(c) / AgCl(s) / Ag - T' \quad con \quad c < 0,1\ M$$

La FEM de la pila y los respectivos números de transporte a distintas concentraciones se presentan en la siguiente tabla:

$c / 10^{-3}$ M	3,4468	10,07	40,492	78,076	100,00
E / V	0,136264	0,092529	0,036214	0,009948	--------
$t(H^+)$	0,8234	0,8251	0,8286	0,8306	0,8314

Con esta información evaluar los coeficientes de actividad de HCl a estas concentraciones.

La FEM de esta pila, construida con electrodos de segunda especie, está dada por la Ec. 15.67, que aplicada a este ejemplo permite evaluar los factores de actividad medios.

$$E_{ct} = \langle t_{\oplus} \rangle \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln\frac{a_{\pm}}{m\times \gamma_{\pm}^{'}}$$

En esta ecuación, $a_{\pm}$ no se conoce. Sin embargo es posible evaluarla considerando que la molalidad (m) puede aproximarse a la concentración molar (c) en soluciones diluidas, de manera que $a_{\pm} \approx c.\gamma_{\pm}$ y que $t_{\oplus}$ es el número de transporte promedio entre las soluciones anódica y catódica

Luego, $E_{ct} = \langle t_{\oplus} \rangle \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln\frac{0,1\times \gamma_{\pm}}{m\times \gamma_{\pm}^{'}}$. Al emplear esta ecuación debe tenerse presente que el ánodo es siempre la solución 0,1 M y su factor de actividad medio $\gamma_{\pm}$ es constante. Reordenando los términos

$$\frac{E_{ct}}{\langle t_{\oplus} \rangle}\frac{F}{RT} = \ln 0,1\times \gamma_{\pm} - \ln c\times \gamma_{\pm}^{'} = \ln\frac{0,1}{c} + \ln \gamma_{\pm} - \ln \gamma_{\pm}^{'}$$

Se puede definir una función F(c) que contiene toda la información experimental, dejando del otro lado de la igualdad los términos desconocidos. El que interesa conocer es el factor de actividad de la solución 0,1 M.

$$F(c)=\frac{E_{ct}}{\langle t_{\oplus}\rangle}\frac{F}{RT}-\ln\frac{0{,}1}{c}=\ln\gamma_{\pm}-\ln\gamma_{\pm}^{'}$$

De acuerdo con la ley límite de Debye-Hückel, el factor de actividad medio cumple con la condición $\frac{lím}{c\to 0}\gamma'_{\pm}\to 1$, y que una aproximación adecuada para extrapolar a este límite se basa en la dependencia entre las magnitudes $\ln\gamma_{\pm}^{'}$ y $\sqrt{c}$ cuando se trabaja con electrolitos 1:1.

En consecuencia, debe esperarse que F(c) sea función de $\sqrt{c}$. Un mejor ajuste puede obtenerse empleando la relación extendida $w=\sqrt{c}/(1+\sqrt{c})$. Sin embargo, en este ejemplo, la regresión cuadrática presenta un coeficiente de correlación mayor. Esta regresión conduce a F(c) = -0.2217 + 1.219×w - 1.247×w^2, con un coeficiente de correlación r^2=0,9994. La ordenada al origen es el valor que interesa conocer, pues $\ln\gamma_{\pm}$ = -0,2217. Luego, $\gamma_{\pm}$ = 0,801.

Los factores de actividad se calculan a partir de F(c) y el $\ln\gamma_{\pm}$. Los resultados se muestran en la siguiente tabla

c / 10^{-3} M	3,4468	10,07	40,492	78,076	100,00
$\gamma_{\pm}$	0,9391	0,9023	0,8456	0,8126	0,801*

* En una solución m=0,1 el valor experimental es $\gamma_{\pm}$=0,796.

$$T-Ag/AgNO_3(a')/KNO_3(sat)/AgNO_3(a)/Ag-T' \quad con \quad a>a'$$

Ejemplo 3:

La pila de concentración sin transporte,

$$Ag/AgCl(s)/KCl(0{,}5\ M)/K(Hg)/K(0{,}05\ \ M)/AgCl(s)/Ag$$

Esta pila, en la que se emplea el electrodo de amalgama K(Hg), **(a)** Controlar si esta pila está bien indicada de acuerdo a la convención estándar y escribir la otra pila de concentración sin transporte que se puede construir con estos electrodos. **(b)** formular las pilas de concentración con transporte

correspondientes. Indicar cuál es el proceso global que tiene lugar en los distintos tipos de pilas analizados. **(c)** A 25°C, las pilas de concentración sin transporte y con transporte tienen una FEM de 0,1074 V y 0,05357 V. Con esta información, evaluar el número de transporte medio correspondiente y estimar el potencial de junta líquida.

(a) En este caso, por mol de grado de avance, el proceso se describe mediante la transferencia de un mol de electrolito desde la solución más concentrada a la más diluida. Este proceso ocurre mediante una serie de hemirreacciones similares a la esquematizada en la Fig. 15.6 pero adaptados al electrodo de Ag/AgCl(s)/Cl^-($a_\ominus$). En este caso, los procesos en las regiones "anódica" y "catódica" serán

Región "anódica": Ag + Cl^-(0,5 M) → AgCl(s) + e^-(Ag)
K+(0,5 M) + e^- (Hg) → K(Hg)

Región "catódica": AgCl(s) + e^-(Ag) → Ag + Cl^-(0,5 M)
K(Hg) → K+(0,5 M) + e^- (Hg)

El proceso neto es KCl (0,5) → KCl (0,05). En consecuencia la pila está escrita respetando la convención.

La segunda pila de concentración sin transporte que se puede construir sobre la base de estos electrodos es la siguiente

$$K(Hg)/KCl(0{,}05\ M)/AgCl(s)/Ag/AgCl(s)/K(0{,}5\ M)/K(g)$$

En este caso, la región "catódica", al ser el electrodo de K(Hg)/K^+ un electrodo de primera especie, debe contener la solución más concentrada.

Región "anódica": K(Hg) → K^+(0,05 M) + e^- (Hg)
AgCl(s) + e^-(Ag) → Ag + Cl^-(0,05 M)

Región "catódica": K^+(0,5 M) + e^- (Hg) → K(Hg)
Ag + Cl^-(0,5 M) → AgCl(s) + e^-(Ag)

El proceso neto es KCl (0,5) →KCl (0,05) como es de esperar para un proceso espontáneo en el caso de que las soluciones de KCl se coloquen en contacto directo.

(b) Las pilas de concentración con trasporte que se pueden construir sobre la base de estos electrodos son las que si indican a continuación,

Pila 1: $Ag / AgCl(s) / KCl(0,5\ M) \vdots K(0,05\ \ M) / AgCl(s) / Ag$

La FEM de esta pila está controlada por el número de transporte del ión potasio.

Pila 2: $K(Hg) / KCl(0,05\ M) \vdots K(0,5\ M) / K(Hg)$

La FEM de esta pila está controlada por el número de transporte del ión cloruro.

(c) Para evaluar el número de transporte del ión potasio debe aplicarse la Ec. 15.71,

$$t_{\oplus} = \frac{E_{ct}}{E_{st}} = \frac{0,05357}{0,1074} = 0,4988$$

El potencial de junta líquida se puede estimar sobre la base de las Ec. 15.64 y 15.75 adaptadas a este sistema,

$$E_{ct} = t_{\oplus} E_{st} \approx 2 \cdot t_{\oplus} \cdot E_{cp} \quad \Rightarrow \quad E_{cp}/V \approx \frac{1}{2} 0,1074 = 0,0537$$

Luego, como $E_{ct} = E_{cp} + E_{JL}$ se obtiene que $E_{JL} = 0,05357\text{-}0,0537 = 1,3 \times 10^{-4}$ V

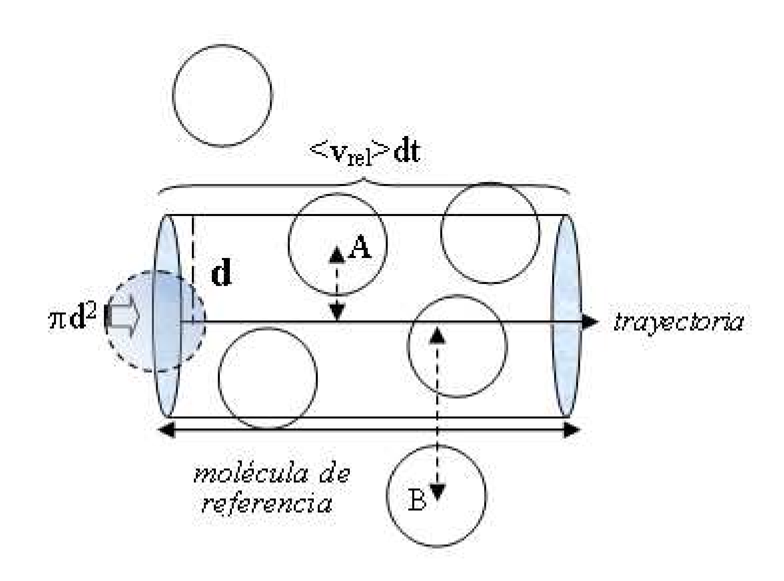
CAPÍTULO 16

COLISIONES MOLECULARES

CAMINO LIBRE MEDIO

FRECUENCIA DE COLISIÓN

COLISIONES POR UNIDAD DE TIEMPO Y UNIDAD DE VOLUMEN



Capítulo 16

Colisiones moleculares. Frecuencia de colisión (z), número total de colisiones por unidad de tiempo y de volumen

16.1 Importancia de las colisiones moleculares. Tamaño y forma de las moléculas. Simplificaciones

En capítulos previos, se prescindió del peso de las colisiones moleculares en la descripción de la distribución de velocidades y de energías moleculares. Sin embargo, si en un sistema en equilibrio se establece un gradiente en alguna dirección del espacio, se aparta al mismo de esa situación. Si se elimina la perturbación, se observa después de un tiempo, que el sistema retorna a las mismas u otras condiciones de equilibrio.

El mecanismo que determina que el sistema retorne al equilibrio hay que buscarlo en las colisiones moleculares.

Esta consideración lleva a las siguientes cuestiones:

1.- cómo se introduce el tamaño molecular y las interacciones intermoleculares atractivas

2.- cómo evaluar la forma en que el tamaño molecular interviene en las colisiones moleculares, pues este factor determina que el potencial de interacción dependa tanto de las distancias relativas entre las partículas y de sus orientaciones relativas;

3.- cómo deducir expresiones para calcular la frecuencia con la que las moléculas colisiones en el medio y conocer el número de colisiones;

4.- cómo introducir el tamaño molecular y las fuerzas de atracción en la evaluación del número colisiones moleculares en la descripción de las propiedades de transporte que surgen cuando el sistema se aparta de sus condiciones de equilibrio;

El volumen de las moléculas es normalmente muy pequeño frente al volumen total de un sistema gaseoso, siempre y cuando las condiciones de presión y temperatura, que regulan la densidad del gas no sean muy elevadas. En el caso de líquidos o de sólidos, el tamaño de las moléculas se vuelve importante, y esto se refleja en el hecho experimental que en estos estados, las sustancias

son más difíciles de comprimir que en fase gaseosa, pero si la presión sobre un gas se vuelve importante, entonces éstos también se vuelven más incompresibles. Si se imagina que en fase líquida o sólida, las moléculas están muy próximas. Así por ejemplo, si se conoce la densidad de un líquido, δ_L, entonces, puede estimarse el volumen molecular como aproximadamente $v_m = M/N_o.\delta_L$., donde M es la masa molar de la sustancia, $N_o = 6,023.10^{23}$ moléculas/ mol. Para muchos líquidos, particularmente orgánicos la densidad oscila alrededor de 0,80 g/cm^3, y si toma un sustancia de M = 80 g/mol, resulta que el volumen molecular $v_m = 1,66x10^{-22}$ cm^3/molécula. En esta estimación no se ha considerado que en los líquidos existan espacios libres, huecos o cavidades como consecuencia de su estructura, como se verá más adelante. Valores de este orden de magnitud pueden obtenerse empleando información experimental.

El siguiente aspecto a considerar es la forma de las moléculas. Las moléculas aromáticas simples, como en el caso del benceno, hay que considerar la orientación relativa entre las partículas. El potencial de interacción no es el mismo si las moléculas se acercan perpendicularmente entre ellas o con sus planos moleculares paralelos. Otras moléculas pueden tener formas más "cilíndricas", otras pueden adoptar formas más complejas, tipo ovillo como se observa en macromoléculas, y otras, como en el caso de átomos (por ejemplo, los gases nobles), pueden asimilarse a pequeñas esferas. La geometría molecular se puede conocer a partir de medidas de rayos X en sólidos.

Sin embargo, si se admite ***por simplicidad*** y conveniencia en los cálculos, que las moléculas, independiente de su forma real, pueden asimilarse a una esfera, entonces, el $v_m = (4/3)\pi.r^3$, donde r es el radio de la esfera. Este radio puede expresarse también en términos del diámetro molecular (d) como r = d/2. A partir del volumen molecular v_m, puede estimarse que el diámetro molecular debe oscilar alrededor de $3,40x10^{-10}$ m = 340 pm = 3,40 Å (recuerde que 1 Å = 10^{-8} cm y 1 pm = $1,10^{-12}$ m). Este tamaño es suficientemente pequeño desde el punto de vista macroscópico, de manera que si sobre una línea de 1 cm de longitud se colocase un átomo al lado de otro, sin dejar intersticios, serían necesarias aproximadamente 30 millones de partículas.

La existencia de un tamaño molecular tiene implicancias sobre las propiedades termodinámicas de los gases. En un gas conformado por moléculas esféricas que no interactúan a través de fuerzas de atracción, la ecuación de estado que lo describe tiene la forma $P \cdot (V_m - b) = RT$, donde b es un parámetro que tiene en cuenta la existencia de un volumen propio en las moléculas. Para este gas, la termodinámica enseña que la presión interna $(\partial U/\partial V)_T = 0$ y el coeficiente isotérmico de Joule $(\partial H/\partial P)_T = b$. Para un gas ideal, ambos coeficientes son nulos. En consecuencia, aún en condiciones de presiones muy bajas, donde la densidad de las interacciones atractivas se vuelve despreciable en la descripción de las propiedades de los gases, la velocidad de cambio de la entalpía con la presión en un proceso isotérmico difiere de manera significativa a la esperable para un gas ideal. En consecuencia, no existe en la naturaleza ninguna sustancia que posea las propiedades del gas ideal. (Para verificar, recuerde las ecuaciones termodinámicas de estado $P = T(\partial P/\partial T)_V - (\partial U/\partial V)_T$ y $V = T(\partial V/\partial T)_P + (\partial H/\partial T)_P$).

A menos que se realicen consideraciones específicas, en los distintos tratamientos que se realicen en este capítulo y el que sigue, se admitirá que las moléculas pueden considerarse como esferas duras (o rígidas) no atractivas, con diámetro molecular **d** y a las cuales se les puede aplicar las leyes de la dinámica clásica. En todo momento, se considerará que se trabaja con un número importante de partículas, de manera tal que las predicciones sean representativas, en promedio, del comportamiento macroscópico observable. La ausencia de fuerzas de atracción determina que las trayectorias de las partículas sean rectilíneas, a menos que experimenten colisiones, tal como se esquematiza en la Fig. 16.1.

En fase líquida se deberán contemplar otros factores, principalmente asociados a una alta densidad de moléculas por cada cm^3, y el efecto de ésta sobre los fenómenos de transporte. En efecto, en gases, a temperatura y presión ambiente (25℃ y 1 atm, la densidad de moléculas es de aproximadamente $2,45 \times 10^{19}$ moléculas.cm^{-3}, mientras que en circunstancias similares de presión y temperatura, en fase líquida es $6,02 \times 10^{21}$ moléculas.cm^{-3}. Esta diferencia en las densidades en las mismas condiciones de P y T, determina que las

distancias promedios entre moléculas en fase gaseosa, sean mucho mayores (del orden de unas 250 veces para estas condiciones experimentales) que los diámetros moleculares estimados en el marco de este modelo. Además, es previsible que el número de veces que las moléculas en fase gaseosa colisionan, sean menores a las esperables en la fase líquida.

Las colisiones moleculares existen siempre en un sistema en equilibrio, pero cuando el mismo se aparta del equilibrio, entonces se vuelven relevantes en la explicación del mecanismo que tienen asociados los procesos de transporte a ser estudiados.

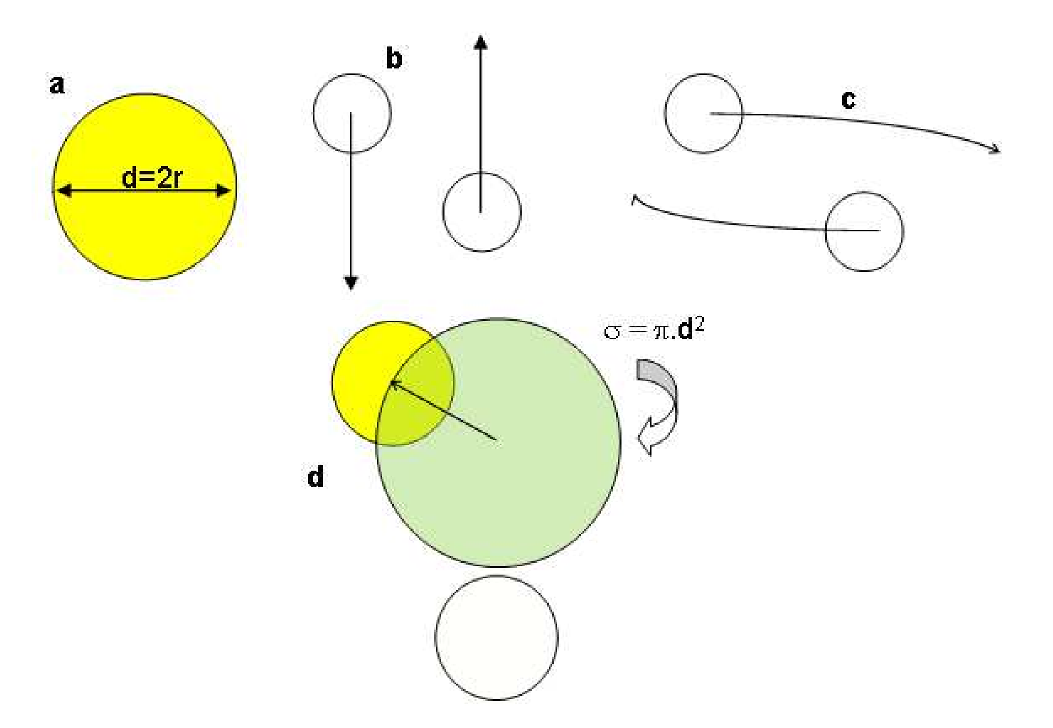


Fig. 16.1: ***(a)*** *Molécula como esfera dura de diámetro d,* ***(b)*** *trayectorias de moléculas que no interactúan atractivamente,* ***(c)*** *Trayectoria de moléculas que interactúan atractivamente,* ***(d)*** *sección eficaz de colisión.*

En las secciones que sigan, centraremos la discusión en gases.

16.1 Velocidad relativa

Se supondrá que sólo la molécula de referencia se desplaza con una velocidad igual a la promedio <v>. La *"trayectoria"* esquematizada previamente, realmente será una sucesión de trayectos quebrados de carácter aleatorio y cuya distribución estará regida por la dinámica de los choques individuales.

Por simplicidad, esta sucesión de trayectorias individuales en el intervalo de tiempo dt será considerada una recta. Si $\pi \cdot \mathbf{d}^2$ es la sección transversal de la molécula, en el intervalo de tiempo <v>dt, el volumen que barre la molécula de referencia es dV = $\pi\, \mathbf{d}^2$ <v>dt.

Estas consideraciones deben tenerse presente en todo el análisis:

- ✓ Moléculas como *esferas duras.*
- ✓ Radio de la esfera dura **r**
- ✓ *Diámetro de colisión* d = $r_A + r_B$.

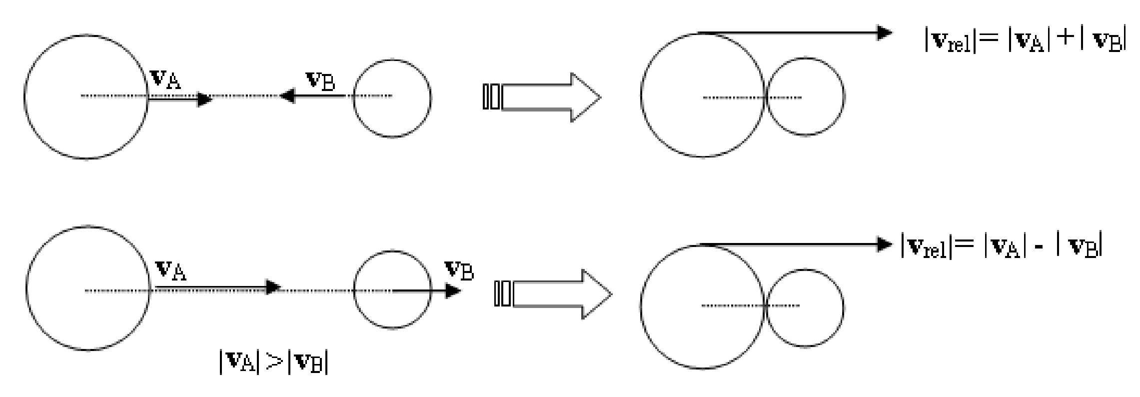
Las moléculas están en movimiento constante, de manera que el análisis previo es una aproximación. Es necesario introducir la velocidad media relativa $<v_{rel}>$ para obtener una mejor descripción de estas propiedades microscópicas. Se puede demostrar que la *velocidad media relativa* para moléculas idénticas es:

$$<v_{rel}> = \sqrt{2} <v> \qquad \textbf{16.1}$$

La deducción de la Ec. 16.1 requiere considerar el mecanismo de colisión cuando las moléculas están en movimiento relativo. Consideremos el vector velocidad relativa y la línea que une los centros de masas de un par de partículas A y B, cuyas velocidades individuales son v_A y v_B respectivamente.

Sobre la base de estos dos parámetros se pueden considerar los siguientes casos:

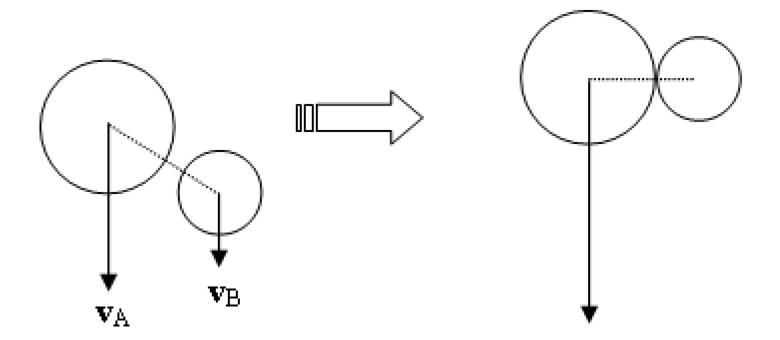
Caso a: El ángulo entre la línea que une los centros de masas y el vector velocidad relativa es cero



Partículas en curso de colisión — Partículas colisionando

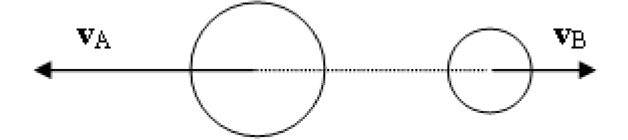
Estos casos corresponden a la colisión frontal entre las partículas.

Caso b: El ángulo entre la línea que une los centros de masas y el vector velocidad relativa es 90°,



Este es un caso límite. Todas las colisiones posibles se caracterizan porque el ángulo que forman el vector velocidad relativa y la línea que conecta los centros de masas de A y B se hallan entre 0 y $\pi/2$.

Caso c: El ángulo entre la línea que une los centros de masas y el vector velocidad relativa es mayor a 90° (por ejemplo, θ =180°).



Las situaciones en las cuales el ángulo que forman el vector velocidad relativa y la línea que conecta los centros de masas de A y B se hallan entre $\pi/2$ y π no hay colisiones (las partículas se alejan mutuamente).

Trabajaremos con una molécula (referencia) moviéndose con la velocidad media relativa respecto de las otras (que se supondrán fijas). Esta molécula experimentará colisión cuando la distancia del centro de masas de cualquiera de las otras moléculas medida desde la recta que describe la trayectoria de la partícula de referencia es menor o a lo sumo igual que la suma de sus radios (en este caso, el diámetro d). Esta imagen se esquematiza en la Fig. 16.2, donde se considera la sección transversal (sección eficaz de colisión) de la molécula de referencia (πd^2) y el elemento de volumen del cilindro que barre en el intervalo de tiempo dt desplazándose con la velocidad media relativa. Las

moléculas cuyos centros de masas se hallen dentro de dicho volumen experimentarán las colisiones a calcular.

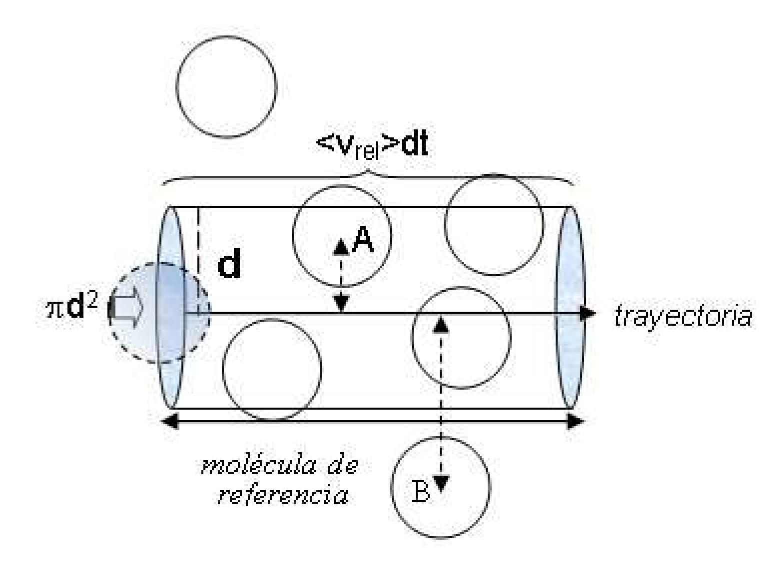


Fig 16.2: *En este esquema, las trayectorias se consideraron lineales por simplicidad.*

Las moléculas como la A colisionarán con la de referencia, mientras que la B se hallá fuera del elemento de volumen barrido por la de referencia y por lo tanto no chocará en el intervalo de tiempo dt. La distancia recorrida en ese intervalo de tiempo será $dx = <v_{rel}>dt$, y el elemento de volumen barrido será $dV = \pi d^2.dx$ o de manera equivalente $dV = \pi d^2. <v_{rel}>dt$

Recordando que el número de moléculas por unidad de volumen es ñ = N/V, entonces en el elemento de volumen cilíndrico dV existirán tantas colisiones como moléculas dN se hallen en ese volumen. Luego

$$dN = \tilde{n}\pi d^2 < v_{rel} > dt \qquad \textbf{16.2}$$

La frecuencia de los choques entre moléculas idénticas, *z*, será el número de choques dividido el intervalo de tiempo. Luego:

$$z = \frac{dN}{dt} = \tilde{n}\pi d^2 < v_{rel} >= \sqrt{2}\,\pi d^2 < v > \tilde{n} \qquad \textbf{16.3}$$

16.2 Dependencia de la frecuencia de colisión z con T y p

a.- *Dependencia con la temperatura a volumen constante*. Para esferas duras, al calentar el gas, no cambia la densidad de moléculas, pero se incrementa la

velocidad media. Luego la frecuencia de colisión (y todas las propiedades que dependan de este parámetro) se incrementa con $T^{½}$.

b.- *Dependencia con la temperatura a presión constante*. En estas condiciones se modifica la densidad de moléculas, y si aumenta la temperatura, el volumen se incrementa para mantener la presión constante. Luego, depende del cociente, $\langle v_{rel} \rangle$/ T. Por lo tanto, la frecuencia de colisión se ve más afectada por la disminución de la densidad de moléculas que por el incremento de la velocidad molecular. Es de esperar, que las variables que dependan de esta propiedad, a presión constante, se vean disminuidas en ese proceso.

16.3 Choques por unidad de volumen y tiempo (Z)

Ya conocemos cómo calcular el número de colisiones que experimenta una molécula cada segundo (z) con las restantes. Nos interesa calcular el número de colisiones distintas que realizan ***todas*** las moléculas que se encuentran contenidas en un elemento de volumen unitario que contiene N moléculas (cuya densidad molecular es ñ). Llamaremos Z a ese número. Es de esperar que Z sea proporcional a z.ñ. Sin embargo, cuando se cuentan colisiones totales por unidad de volumen, deben tomarse todos los pares de colisiones distintas, por lo que Z = 1/2 z.ñ. El factor 1/2 descuenta las colisiones dobles. Por ejemplo, si la partícula **1** colisiona con las N-1 restantes, se contarán las colisiones **1**-2, **1**-3, **1**-4,......, **1**-(N-1). Si ahora se considera otra partícula del conjunto N-1, por ejemplo la "2", se contará el choque de la 2-**1**, 2-3, 3-4, ..., 2-(N-1). Obsérvese que el choque **1**-2 o 2-**1** no pueden diferenciarse entre sí, y para no contabilizar esta colisión dos veces, se debe multiplicar por el factor 0,5 indicado previamente. ***Esta consideración vale solamente cuando las moléculas son idénticas entre sí***.

La situación es distinta en una mezcla de gases A y B, pues las partículas de distinta naturaleza química contribuyen en forma distinta al número de choques por unidad de volumen y unidad de tiempo. Conociendo el número de moléculas por unidad de volumen y la frecuencia de colisión, es de esperar que el número total de choques por unidad de volumen y de tiempo sea proporcional a ñ·z.

Hay dos casos o situaciones generales a considerar en este cálculo.

Caso 1: colisiones entre moléculas diferentes

Si se considera una mezcla de dos gases A y B con moléculas de masas m_A y m_B, cuyas densidades moleculares son $ñ_A$ y $ñ_B$, la frecuencia de choques de una molécula de tipo A con las de B será

$$z_{A\to B} = \pi d_{AB}^2 < v_{rel} > \tilde{n}_B \qquad \textbf{16.4}$$

Por su lado, el número de colisiones entre una molécula de B con todas las de A se calcula con la Ec. I.5,

$$z_{B\to A} = \pi d_{AB}^2 < v_{rel} > \tilde{n}_A \qquad \textbf{16.5}$$

En estas ecuaciones, d_{AB}= ½ (d_A+d_B) y

$< v_{rel} >= \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$, donde μ es la masa reducida, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$.

El número total de colisiones que experimentan todas las moléculas presentes será

$$Z_{AB} = z_{B\to A}\tilde{n}_B = z_{A\to B}\tilde{n}_A = \pi d_{AB}^2 < v_{rel} > \tilde{n}_A \tilde{n}_B \qquad \textbf{16.6}$$

Caso 2: colisiones entre moléculas idénticas.

La ecuación 16.6 puede emplearse para este cálculo, pero considerando que esta ecuación evalúa el doble de colisiones posibles, ya que un choque A-B es igual a una colisión B-A. De esta manera, el número de choques se calcula con ayuda de la expresión 16.7

$$Z = \frac{1}{2} z\,\tilde{n} = \frac{1}{2}\pi d^2 < v_{rel} > \tilde{n}^2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi d^2 < v > \tilde{n}^2 \qquad \textbf{16.7}$$

Ejemplo: Calcular la frecuencia de colisión y el número de colisiones por unidad de volumen entre moléculas de O_2 a 300 K y 1 atm. El diámetro molecular es 364 pm.

El número de moléculas por unidad de volumen (ñ) en estas condiciones puede estimarse con la ecuación del gas ideal.

Sabemos que $\tilde{n} = pN_0/RT = 2{,}5\times10^{19}\ moléculas\ \ cm^{-3} = 2{,}5\times10^{25}\ moléculas\ \ m^{-3}$.

La velocidad media es $< v > = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi\, m}} = \sqrt{\dfrac{8RT}{\pi\, M}} = 445.5\, m\, s^{-1}$.

La sección eficaz de colisión vale $\pi d_{AB}^2 = \pi\left(3{,}64\times10^{-10}\right)m^2 = 4.2\times10^{-19}\ m^2$

La frecuencia de colisión se calcula con la expresión 16.3,

$$z = \sqrt{2}\ \pi d^2 < v > \tilde{n} = \sqrt{2}\times 4{,}2\ 10^{-19}\times 445{,}5\times 2{,}5\ 10^{25} = 2.6\times10^{9}\ colisiones\ \ s^{-1}$$

El número de colisiones por unidad de volumen y de tiempo se calcula con la ecuación 16.7

$$Z = \frac{1}{2} z\, \tilde{n} = \frac{1}{2} 2{,}6\, 10^{9}\times 2{,}5\, 10^{25} = 3.25\times10^{34}\ colisiones\, m^{-3}\ s^{-1}$$

16.4 Camino libre medio (λ)

Se define como camino libre medio a la distancia promedio recorrida entre colisiones sucesivas.

Consideremos una molécula desplazándose con una velocidad igual a <v> y que inicia un recorrido libre. Después de desplazarse la distancia λ_1 colisiona con otra partícula. En este proceso, cambian las trayectorias de cada una, y la partícula en cuestión inicia otro recorrido libre de longitud λ_2 hasta el siguiente choque. Este proceso se esquematiza en la Fig. 16.3

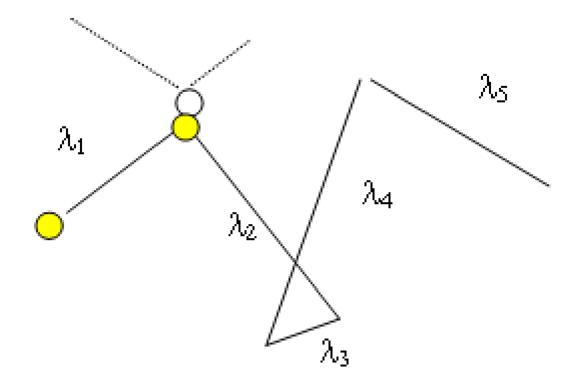


Fig. 16.3: *Recorridos libres realizados por una partícula entre colisiones sucesivas.*

Las longitudes de estos trayectos no son iguales, pues las colisiones son eventos aleatorios.

Después de un tiempo t, la longitud total **L** realizada por la partícula será la suma de los caminos libres. Si en el intervalo de tiempo t, n es el número de estos recorridos

$$L = \lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n = \langle v \rangle . t$$

Esta suma se puede reemplazar por un valor promedio $\langle\lambda\rangle$

$$L = n.\langle\lambda\rangle = v \cdot t$$

Reorganizando esta ecuación, se obtiene la expresión $\langle\lambda\rangle = v \cdot t/n$

La relación t/n es el tiempo promedio (τ) entre colisiones sucesivas y la inversa n/t es el número de colisiones por unidad de tiempo, que no es otra cosa que la frecuencia de colisión z. Luego,

$$<\lambda> = \frac{<v>}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \tilde{n}} \qquad \textbf{16.8}$$

Ejemplo: Calcular el camino libre medio y el tiempo medio entre colisiones entre moléculas de O_2 a 300 K y 1 atm. Estime el camino libre en términos del número de diámetros moleculares.

Para este sistema se conoce que $\langle v \rangle = 445{,}5\ m \cdot s^{-1}$ y $z = 2{,}6 \times 10^9$ colisiones$\cdot s^{-1}$.

Luego empleando la Ec. 16.8 se obtiene

$$<\lambda> = \frac{445{,}5}{2{,}6 \times 10^9} = 1{,}71 \times 10^{-7}\ m \quad \Rightarrow \quad \frac{<\lambda>}{d} = \frac{1{,}71 \times 10^{-7}}{3{,}64 \times 10^{-10}} \approx 470$$

$$\tau = \frac{1}{z} = \frac{1}{2{,}6 \times 10^9} = 3.8 \times 10^{-10}\ s$$

En la Tabla 16.1 se listan valores típicos de diámetros moleculares, caminos libre medios y tiempos medios entre colisiones para distintos gases.

Tabla 16.1: *Diámetros moleculares (d), <λ> y τ medio entre colisiones para gases. Fuente: David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009), 6,34. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.*

Gas	$d/10^{-10}$ m	$<\lambda>/ 10^{-10}$ m	<v>/ $m.s^{-1}$	$10^{12}\tau/s$
Aire	3,66·	6,91·	467	148
Ar	3,58	7,22	397	182
CO_2	4,53	4,51	379	119
H2	2,71	12,6	1769	71
He	2,15	20,0	1256	159
Kr	4,08	5,58	274	203
N_2	3,70	6,76	475	421
NH_3	4,32	4,97	609	82
Ne	2,54	14,3	559	256
O_2	3,55	7,36	444	166
Xe	4,78	4,05	219	185

16.5 Efecto de la temperatura y de la presión sobre el camino libre medio

Como se ha visto con anterioridad, la expresión del camino libre medio en un gas constituido por un sólo tipo de moléculas consideradas esferas duras de diámetro d sin atracción, está dada por

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 \tilde{n}} \quad con \quad \tilde{n} = \frac{pN_0}{RT}$$

A volumen constante, ñ es constante. Luego, el incremento de temperatura no modifica el valor del camino libre medio.

A presión constante, ñ disminuye frente al aumento de temperatura, ya que el gas se expande. En consecuencia, el camino libre medio aumenta.

A temperatura constante, un aumento de la presión se traduce en un incremento en la densidad de moléculas con la consiguiente disminución del camino libre medio. Si la presión disminuye lo suficiente, puede alcanzarse la situación en la que el camino libre sea mayor que las dimensiones del recipiente que lo contiene. La consecuencia inmediata, se traduce en que las moléculas que colisionen en el seno del gas, tienen una elevada probabilidad de colisionar contra las paredes del recipiente antes que con otra molécula. El camino libre medio deja de tener el significado indicado en el contexto del

modelo. Como éste es un parámetro importante en el desarrollo de modelos para la descripción de las propiedades de transporte, será necesario considerar este problema al analizar cada una de ellas.

16.6 Cálculo del número de colisiones con restricciones energéticas. Aplicaciones a reacciones químicas bimoleculares en fase gaseosa

Un problema de mucho interés por sus aplicaciones en cinética química está relacionado con la aplicación de ecuaciones basadas en el tratamiento previo para estimar la constante de velocidad de una reacción elemental bimolecular en fase gaseosa.

$$A + B \rightarrow \text{productos} \qquad \text{(etapa elemental)}$$

La Ec. 16.7 puede aplicarse para este análisis. Pero si cada vez que un par de moléculas colisionan conduce a que la reacción tenga lugar, la velocidad que se predice es varios órdenes de magnitud superior a las observadas experimentalmente.

La dependencia de la constante de velocidad o velocidad específica (k) con la temperatura se describe adecuadamente con la ecuación empírica de Arrhenius:

$$k = A.\ \exp(-E_a/RT)$$

En esta ecuación A se denomina factor preexponencial, mientras que E_a se define como la energía de activación necesaria para que los reactivos se conviertan en productos. Esta magnitud expresa el hecho experimental asociado a que no cualquier colisión bimolecular conduce a la transformación de los reactivos en productos.

En los siguientes parágrafos se desarrollará un modelo que permite evaluar el número de colisiones en el que participan moléculas, y que poseen energía superior a un valor crítico ε_0. Si la energía involucrada en la colisión es inferior a este valor crítico, la chance o probabilidad de reacción es muy baja o nula. El número de colisiones con energías superiores a ε_0 se expresará como $Z(\varepsilon > \varepsilon_0)$. La fracción de moléculas que superan un cierto valor de energía ε_0 se puede calcular con la factor de Boltzmann, $e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$.

Multiplicando Z por el factor de Boltzmann se obtiene el valor de Z con

restricciones en las energías asociadas con la colisión molecular, número que se indicará como $Z(\varepsilon > \varepsilon_0)$. El resultado final para las colisiones con restricción en la energía toma la forma:

$$Z(\varepsilon > \varepsilon_0) = Z \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi d^2 < v > e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \tilde{n}^2 \qquad \textbf{16.9}$$

$$Z(\varepsilon > \varepsilon_0) = Z \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = \pi d_{AB}^2 < v_{rel} > e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \tilde{n}_A \tilde{n}_B \qquad \textbf{16.9b}$$

Para una reacción de una cinética bimolecular A+B→C, la velocidad v y la ley de velocidad se expresan a través de la Ec. 16.10

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A c_B \qquad \textbf{16.10}$$

En la Ec. 16.10, c_A, c_B y c_C son las concentraciones de reactivos y productos. Estas concentraciones se pueden expresar con distintas unidades, como por ejemplo, moléculas·cm^{-3}, moléculas· cm^{-3} o en moles por unidad de volumen. En el segundo caso, la unidad frecuente es la de molaridad M, esto es, moles de sustancia por litro de sistema. El coeficiente k_2 es la constante de velocidad para esta reacción bimolecular. El signo menos se debe a que las concentraciones de los reactivos disminuyen con el transcurso del tiempo, mientras que la del o los productos aumentan. Las unidades de la velocidad de reacción serán moléculas·s^{-1}·cm^{-3} o de M·s^{-1}. La de la constante de velocidad por su parte cm^3.molécula^{-1}.s^{-1} o de M^{-1}.s^{-1}.

En el caso de trabajar con las concentraciones en moles por unidad de volumen, la conversión a moléculas por unidad de volumen es directa:

$N_A = N_0.c_A$, $N_B = N_0.c_B$ y $N_C = N_0.c_C$.

Si las moléculas con energía superior a ε_0 reaccionan cada vez que colisionan, entonces $Z(\varepsilon>\varepsilon_0)$ se puede relacionar con la velocidad *v* de la siguiente manera

$$Z(\varepsilon > \varepsilon_0) = N_0 v = -\frac{dN_A}{dt\,dV} = -\frac{dN_B}{dt\,dV} = \frac{dN_C}{dt\,dV} = \pi d^2 < v_{rel} > e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \tilde{n}_A \tilde{n}_B \qquad \textbf{16.11a}$$

En términos de las concentraciones,

$$Z(\varepsilon > \varepsilon_0) = N_0^2 \pi d^2 < v_{rel} > e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} c_A.c_B \qquad \textbf{16.11b}$$

La expresión teórica para la velocidad de reacción ($v_{teórica}$) se puede hallar a partir de la Ec. 16.11b

$$v_{teórica} = N_0\ \pi\ d_{AB}^2 < v_{rel} > e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\ c_A \cdot c_B \qquad \textbf{16.12}$$

La comparación entre las Ec. 16.10 y 16.12, permite hallar la expresión teórica para la constante de velocidad de segundo orden en términos de parámetros moleculares.

$$k_{2,teórica} = N_0\ \pi\ d_{AB}^2 < v_{rel} > e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \qquad \textbf{16.13}$$

En la Ec. 16.12, la velocidad está en unidades de moléculas por unidad de volumen (normalmente en cm^3) y de tiempo. El cambio en las unidades conduce a la siguiente relación

$$v_{teórica} / M.s^{-1} = \frac{N_0}{1000} \pi\ d_{AB}^2 < v_{rel} > e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} c_A \cdot c_B \qquad \textbf{16.14}$$

con c_A y c_B concentraciones en unidades de molaridad. El factor 1000 surge de trabajar en escala de moles/litro. Luego, la expresión teórica para la constante de velocidad en estas unidades está dada por la Ec. 16.15,

$$k_{2,teórica} / M^{-1}.s^{-1} = \frac{N_0}{1000} \pi\ d_{AB}^2 < v_{rel} > e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \qquad \textbf{16.15}$$

La constante de velocidad experimental depende de la temperatura. En general, la ecuación de Arrhenius, en su forma más popular se expresa como

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{16.16}$$

En la Ec. 16.16, ***A*** es el factor preexponencial, mientras que E_a es la energía de activación, cuyo significado será discutido con mayor extensión en el capítulo de cinética química. La energía de activación es la que deben tener en exceso respecto de la térmica para superar un valor crítico para que las moléculas estén en condiciones de reaccionar.

La dependencia formal de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura está dada por la relación (ver el capítulo 3) por la expresión

$$\frac{\partial \ln k_2}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad \textbf{16.17}$$

La Ec. 16.16 se obtiene de la Ec. 16.17 suponiendo que la energía de

activación no depende de la temperatura. Por lo tanto el factor preexponencial ***A*** tampoco depende de la temperatura. Las Ec. 16.15 y 16.17 contienen dos parámetros diferentes, la energía crítica ε_0 y la E_a.

Experimentalmente, la ecuación que describe la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura obedece a una relación del tipo:

$$k_2 = B \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \textbf{16.18}$$

Desde el punto de vista formal, es conveniente comparar ecuaciones diferenciales, pues en el proceso de integración se realizan hipótesis que permiten simplificaciones que no son necesariamente válidas en cualquier intervalo. La comparación de las relaciones ($\partial \ln k_2/\partial T$) y ($\partial \ln k_{teórica}/\partial T$) será de gran utilidad, con el fin de obtener una expresión general para el factor preexponencial y diferenciar E_a de $N_0.\varepsilon_0$.

Dada las características intrínsecas del modelo aplicado para el cálculo del número de colisiones, la sección eficaz de colisión se considerará independiente de la temperatura.

Si el modelo fuese adecuado, ($\partial \ln k_2/\partial T$) = ($\partial \ln k_{teórica}/\partial T$), en la que se considera que la velocidad de cambios de estas constantes con la temperatura deben ser iguales. Introduciendo la velocidad media, Como $< c_{rel} >= \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8k}{\pi\mu}}\sqrt{T}$, debe verificarse que

$$\ln k_{2,teórica} / M^{-1}.s^{-1} = \ln\left(\frac{N_0}{1000}\pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k}{\pi\mu}}\right) + \ln\sqrt{T} - \frac{\varepsilon_0}{kT}$$

La derivada de esta expresión respecto de la temperatura,

$$\frac{\partial \ln k_2}{\partial T} = \frac{\partial \ln k_{2,teórica}}{\partial T} = \frac{1}{2T} + \frac{\varepsilon_0}{kT^2} = \frac{\varepsilon_0 + \frac{1}{2}kT}{kT^2} = \frac{\varepsilon_a}{kT^2} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \textbf{16.19}$$

Un simple reordenamiento en esta igualdad, permite hallar una relación sencilla entre la energía de activación y la energía crítica:

$$\varepsilon_a = \frac{E_a}{N_0} = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}kT \quad \textbf{16.20}$$

Este resultado muestra que la energía de activación, debe tener una suave dependencia con la temperatura. Este resultado es compatible con la

observación experimental, y es adecuada en una primera aproximación a este problema.

Para hallar una expresión para el factor preexponencial, conviene reemplazar ε_0 definido por la Ec. 16.20 en la definición de $k_{teórica}$ (Ec. 16.15) y reordenar:

$$k_{2,teórica} / M^{-1}.s^{-1} = \frac{N_0}{1000} \pi \, d_{AB}^2 e^{\frac{1}{2}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} = B.T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} = BT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{16.21}$$

La Ec. 16.21 se puede comparar con la Ec. 16.18. Se observa que el modelo predice, con sus limitaciones, una dependencia adecuada del factor preexponencial con la temperatura $A = B.T^n$, siempre que se identifique $n = 1/2$.

¿Cuán aceptable es la representación que se obtiene con la ecuación 16.21?

En términos generales, la introducción de una restricción energética (dada por E_a) no es suficiente para la descripción completa de una reacción bimolecular en base a este modelo. En efecto, si se considera una molécula cuya masa reducida sea del orden $1{,}6 \times 10^{-24}$ g/molécula (valor aproximado para una molécula del tipo HI), con un diámetro molecular de $3{,}5 \times 10^{-8}$ cm, se predice un factor preexponencial del orden de $9{,}8 \times 10^{11}$ $M^{-1}.s^{-1}$. En general, este factor es un límite superior esperable donde las moléculas que participan tienen la energía necesaria y que al colisionar reaccionan para dar producto. Sin embargo, los valores experimentales suelen ser inferiores variando desde 0,1 del valor teórico hasta 1×10^{-5} dependiendo del tipo de reacción bimolecular considerada (por ejemplo, para las reacciones en fase gaseosa,

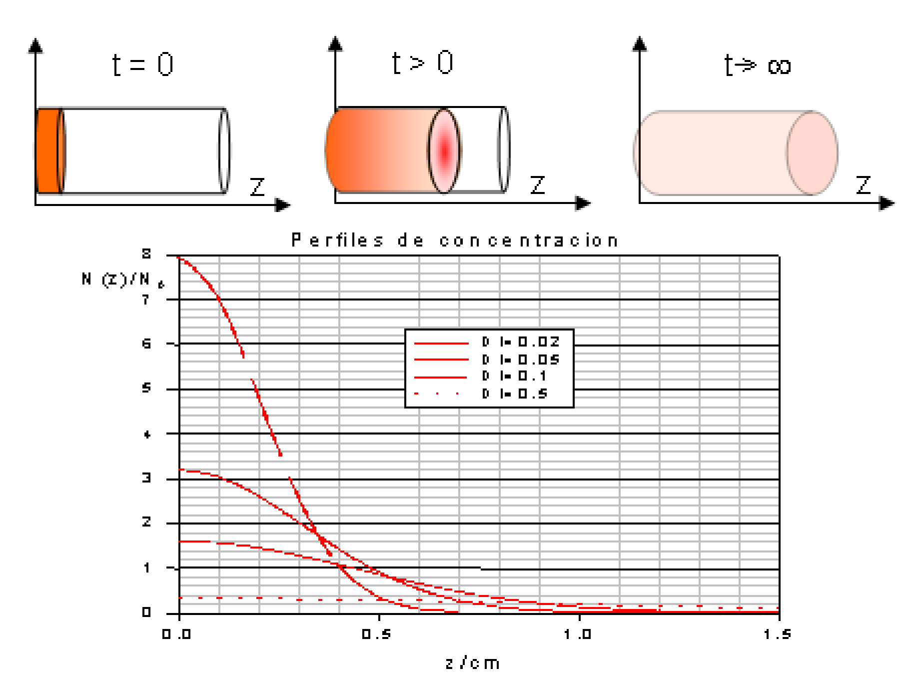
$O + N_2 \rightarrow NO + N$, $A = 1 \times 10^{11}$ $M^{-1}.s^{-1}$,

$C_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H$ $A = 1 \times 10^{8}$ $M^{-1}.s^{-1}$

Esta diferencia entre la k_2 y la k_t está relacionada con factores de orientación en las moléculas que entran en reacción y que no pueden ser predichos sobre la base de este modelo. A este factor se le conoce como ***factor estérico p***, y se determina experimentalmente como $p = k_2/k_t$. Es importante mencionar que este factor estérico está asociado con cambios entrópicos durante el curso de la reacción, y puede ser estimado o calculado teóricamente con herramientas diferentes a las descriptas en este capítulo.

CAPÍTULO 17

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN GASES, LÍQUIDOS Y SOLUCIONES DE MACROMOLÉCULAS



Perfil generalizado de concentración a distintos tiempos como resultado de la difusión molecular

Capítulo 17

Fenómenos de transporte

17.1 Que se entiende por fenómenos de transporte

En capítulos previos, al estudiar los sistemas en condiciones de equilibrio termodinámico, planteamos que éstos debían hallarse en equilibrio térmico, mecánico, de fases, químico y electroquímico.

Si alguno de estos sistemas se perturba por alguna acción externa, y posteriormente se elimina o se interrumpe esta perturbación, se observa que el sistema evoluciona a las mismas o eventualmente a nuevas condiciones de equilibrio.

Para observar este tipo de fenómenos, es necesario introducir un cambio en alguna dirección del espacio en alguna de las magnitudes que definen el equilibrio termodinámico (digamos H), o lo que es equivalente, generar un gradiente en esta propiedad (por ejemplo, $\partial H/\partial x$, si H se modifica en la dirección x, o bien ∇H, si H se modifica en todas las direcciones del espacio, donde $\nabla = \hat{i}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{j}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{k}\frac{\partial}{\partial z}$. La propiedad H es una magnitud escalar, de manera que ∇H será siempre una magnitud vectorial.

Cuando la temperatura del sistema no es uniforme, entre las distintas regiones del sistema se generan mecanismos que llevan asociados transferencia de energía térmica, y si los factores externos que originaron esta situación han cesado, el sistema tiende a uniformar su temperatura. Desde el punto de vista microscópico (molecular), las partículas (moléculas) responden a la diferencia de energía inicial y, por la existencia de colisiones moleculares, se genera una transferencia de energía térmica neta que conduce a un único valor promedio de esta magnitud, y consecuentemente, una temperatura uniforme en todas las direcciones dentro del sistema. Este proceso está asociado con la "***transferencia de energía térmica***".

Si a temperatura constante se fuerza la circulación del sistema a través de cañerías, entre las diferentes regiones del fluido se establece un gradiente en la velocidad, debido a la resistencia interna que existe a este desplazamiento.

Si cesa la causa que fuerza este desplazamiento, el sistema evoluciona hacia condiciones de equilibrio, haciendo desaparecer estas diferencias. La existencia de un gradiente, implica a su vez la presencia de un gradiente de momento o cantidad de movimiento, y consecuentemente existirá una transferencia de momento neto desde las regiones que se desplacen a mayor velocidad hacia las que lo hagan a menor velocidad. A este fenómeno se le asociará con la viscosidad del fluido, y el mismo estará relacionado con la resistencia interna a fluir cuando se fuerce la circulación del líquido.

Si a temperatura y presión constantes, la densidad de moléculas de algún tipo no es uniforme (aunque sí lo sea la presión), se observará como respuesta, la transferencia de moléculas desde regiones de mayor a menor concentración. Si la causa que dio inicialmente origen a la existencia de este cambio de la concentración en alguna dirección del sistema cesa, la transferencia de moléculas observada conduce a uniformar su concentración en todas las partes del sistema. La respuesta observada a la perturbación que conduce a este gradiente en la concentración, está asociada al proceso de difusión molecular, y en consecuencia a la transferencia de masa.

Si en el sistema existen partículas cargadas, y externamente se aplica un campo eléctrico, la respuesta lleva asociada la aparición de desplazamientos de cargas según su signo, que se asocia a la conducción eléctrica del sistema.

Este conjunto de propiedades que se observan cuando un sistema dado se aparta de sus condiciones de equilibrio se engloba bajo la denominación general de *fenómenos de transporte*, y las mismas juegan un papel significativo y de importancia tanto básica como aplicada.

La comprensión del mecanismo que describe como un sistema dado reacciona ante la perturbación que lo aparta del equilibrio, así como de los factores que influyen el comportamiento de las magnitudes o propiedades asociadas a estos fenómenos, constituye el objetivo central de este capítulo.

En general, estos fenómenos tendrán asociados ciertos coeficientes susceptibles de ser evaluados experimentalmente en condiciones controladas y que relacionarán el gradiente inducido en la propiedad H y el flujo observado cuando el sistema responde oponiéndose a la causa que determina el

desplazamiento de las condiciones de equilibrio.

Considérese la propiedad H transportada en una dirección (digamos z) y como J_H el flujo asociado, expresado como la cantidad de la propiedad H transportada por unidad de área transversal al gradiente en la unidad de tiempo. En algunas situaciones, la propiedad H puede ser alterada modificando una magnitud física intensiva Y asociada con ella, digamos H(Y), con la característica que H es proporcional a Y. En consecuencia, un gradiente en Y es equivalente a un gradiente en H.

Es interesante resaltar que todas las expresiones de los flujos tienen la misma forma matemática:

$$J_H = \frac{flujo\, de\, la\ propiedad\ H}{área \times tiempo} = -k_H \nabla H$$

En el caso particular de considerar el flujo en la dirección z:

$$J_H = \frac{flujo\, de\, la\ propiedad\ H}{área \times tiempo} = -k_H \frac{\partial H}{\partial z}$$

Si la propiedad H en cuestión depende de otra que puede ser función otra que puede ser fácilmente medible, de manera que H = a.Y, entonces

$$J_H = \frac{flujo\, de\, la\ propiedad\ H}{área \times tiempo} = -k_Y \frac{\partial Y}{\partial z}$$

con $k_Y = a.k_H$ a los efectos de mantener la forma de las ecuaciones.

En la Tabla 17.1 se presenta un listado que resume las propiedades de transporte, el tipo de gradiente y la definición del coeficiente k_H o k_Y.

Tabla 17.1: *Fenómenos de transporte y gradientes asociados.*

Fenómeno de transporte	Gradiente (∇H)	H	Coeficiente fenomenológico (k_H)
momento o cantidad de movimiento	∇u_o	velocidad	coeficiente de viscosidad (η)
energía térmica (f(T))	∇T	temperatura	conductibilidad térmica (κ)
masa	∇c	concentración	difusión (D)
cargas eléctricas	$\nabla \phi$	potencial eléctrico	densidad de corriente

En la Tabla 17.2, se describen las leyes fenomenológicas y los nombres con que son conocidas en la literatura.

Tabla 17.2: *Ecuaciones fenomenológicas para los distintos procesos*

Flujo	Propiedad H	Ley fenomenológica	Nombre
momento o cantidad de movimiento	velocidad (u_o)	$\mathbf{J}_\eta = -\ \eta.\nabla u_o$	Ley de Newton
energía térmica o calor	temperatura	$\mathbf{J} = -\ \kappa_T\ \nabla T$	Ley de Fourier
masa	concentración	$\mathbf{J}_D = -\ D.\nabla c$ $\partial c/\partial t = D.\ \partial^2 c/\partial z^2$	1ra Ley de Fick 2da Ley de Fick
densidad de corriente	potencial eléctrico	$\mathbf{j} = -\kappa.\nabla\phi$	Ley de Ohm

En las siguientes secciones se discutirán la viscosidad, conductibilidad térmica y difusión en fase gaseosa, líquida y en soluciones de macromoléculas.

17.2 Viscosidad. Aspectos fenomenológicos

El fenómeno de viscosidad está relacionado con la resistencia de un fluido a su desplazamiento bajo un esfuerzo de corte.

Considere un fluido comprendido entre dos láminas o placas paralelas de área A, separadas entre sí por una distancia z, en general muy pequeña comparada desde el punto de vista macroscópico pero suficientemente grande desde el punto de vista microscópico. Inicialmente supondremos que el fluido se halla en reposo. Al tiempo inicial t = 0, se le aplica a la placa inferior una fuerza **F** en la dirección ***y*** (Fig. 17.1), de manera que se desplace con una velocidad constante **v**, mientras la superior se mantiene fija. El perfil de velocidad inicial se esquematiza en la Fig. 17.2. A medida que transcurre el tiempo, el fluido contenido entre las placas se mueve acompañando el movimiento de la placa inferior. En este proceso, el fluido gana una cierta cantidad de movimiento, pero la velocidad con que el fluido es arrastrado en este proceso no el mismo en la dirección z. Esta situación genera un gradiente de velocidad en su interior, de manera que esta velocidad es máxima en la placa que se desplaza pero se anula sobre la placa fija.

Al tiempo inicial, sólo la placa adquiere la velocidad **v**, mientras que las restantes regiones tienden a mantenerse en reposo. En este proceso, la placa inferior arrastra las regiones cercanas, que a su vez ejercen un efecto similar sobre las superiores a ellas.

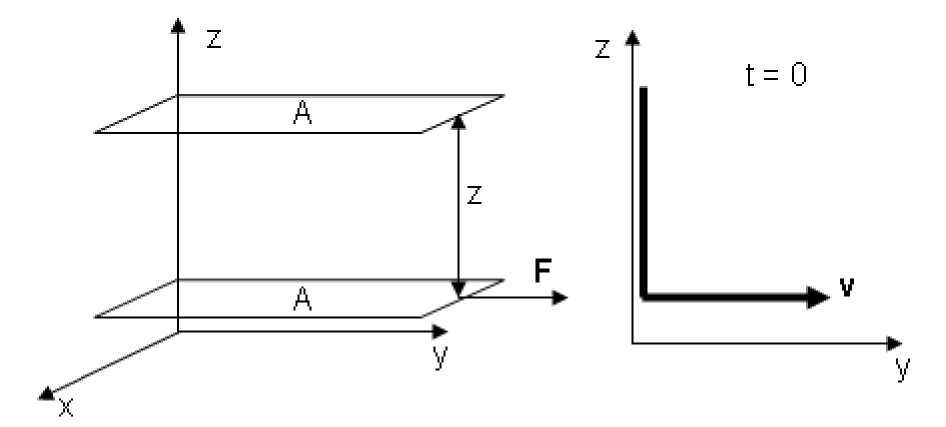


Fig. 17.1: Fluido en condición de equilibrio entre dos planos, el plano inferior móvil al que se aplica una fuerza F y el superior fijo.

Fig. 17.2: Perfil de velocidad al tiempo inicial al momento de aplicar la fuerza F al plano móvil

Mientras el sistema evoluciona hacia una situación estacionaria, la velocidad v(z,t) y en consecuencia el gradiente, varían con la posición dentro del fluido en la dirección ***z*** y en el tiempo, tal como se esquematiza cualitativamente en la Fig. 17.3. A tiempos muy largos desde el punto de vista microscópico, el gradiente puede que alcance un valor constante y la velocidad disminuya linealmente a medida que se acerca a la placa fija, tal como se esquematiza en la figura Fig. 17.4. Las velocidades estacionarias a las alturas z_1, z_2, z_3, etc, por ejemplo, serán independientes del tiempo, es decir **v**(z_1), **v**(z_2), **v**(z_3), etc, las que solo cambian con la distancia entre la placa móvil y la fija.

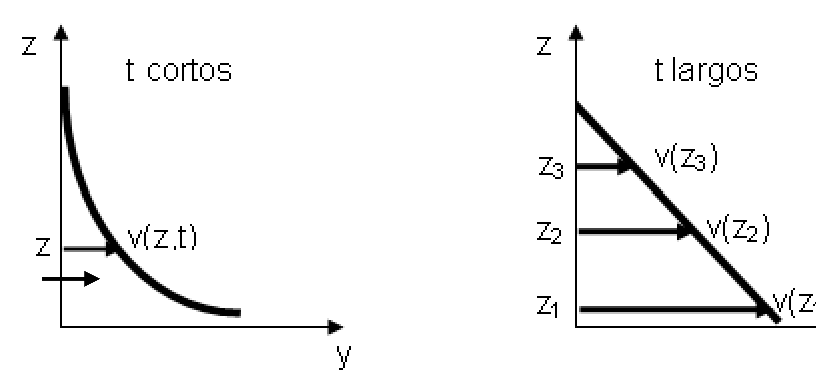


Fig. 17.3: *Formación del perfil de velocidades*

Fig. 17.4: *Perfil de velocidades en estado estacionario para un gradiente de velocidad constante*.

Esta situación se mantiene en el tiempo mientras no se modifique la fuerza **F** y la velocidad de la placa interior. En una cañería, el perfil de velocidades del fluido puede representarse de la siguiente manera (Fig. 17.5).

En la Fig. 17.5, al igual que en análisis similares que se realizarán *a posteriori*, se admitirá que las líneas de flujo son paralelas a las superficies planas consideradas. Movimiento

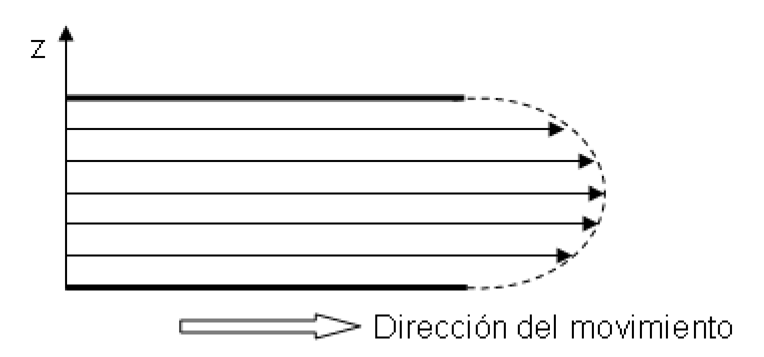


Fig. 17.5: *Perfil de velocidades correspondiente a un fluido entre dos planos fijos en condiciones de flujo laminar.*

Experimentalmente se conoce que para mantener esta situación de estado estacionario, es necesario aplicar la fuerza ***F*** *tangencial a la placa de área A, y el valor de la misma dependerá del valor de A y de la magnitud del gradiente de velocidad generado en la dirección z*: **F** ∝ A. d**v**/dz. Se denomina coeficiente de viscosidad η al factor de proporcionalidad entre estas magnitudes, de manera que

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{\partial v}{\partial z} \qquad \textbf{17.1}$$

Esta relación se conoce como la ley de Newton de la viscosidad. En esta ley, η puede interpretarse como la fuerza en Newton que hay que aplicar tangente a una placa de 1 m^2 de superficie para generar un gradiente de velocidad de 1 metro por segundo por cada metro dentro del fluido (el gradiente de velocidad es unitario en estas condiciones).

Es un hecho experimental que la velocidad de flujo es cero en los límites adyacentes a las paredes y es máximo en el centro de la cañería. En la Fig. 17.5 se muestra el perfil de velocidades en el fluido. El deslizamiento de una capa sobre otra adyacente generan mutuamente una fuerza de fricción que es responsable de la resistencia a fluir, y esta resistencia interna da origen al fenómeno de viscosidad observado y cuantificado mediante el parámetro η.

La viscosidad se asocia con la fricción interna que se opone a cambios

dinámicos al desplazamiento del fluido.

La inversa de la viscosidad se denomina fluidez, y esta propiedad es directamente proporcional a la velocidad con la que el fluido se desplaza en la cañería.

La Ec. 17.1, debe expresarse considerando la fuerza de cizalla por unidad de área. La aplicación de la fuerza F tangencial a un plano de área unitaria cuando la otra está fija, produce una deformación del fluido sin cambio en el volumen, *de manera que hay una tendencia natural a frenar la región que se desplaza más rápida y acelerar la que se desplaza más lenta*. Dado que esta fuerza y el gradiente son opuestos, la Ec. 17.1 debería rescribirse en términos de esta fuerza de cizalla $\Im$,

$$\Im = -\eta \cdot \frac{\partial \bar{v}}{\partial z}$$

El flujo de cantidad de movimiento J_η estará dada por

$$\frac{\bar{\Im}}{A} = J_\eta = -\eta \cdot \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} \qquad \textbf{17.2}$$

El signo menos indica que la fuerza de cizalla sobre la región del fluido que se desplaza más rápido está en dirección opuesta a su movimiento. *Esta es conocida también como la ley de Newton de la viscosidad*.

La Ec. 17.2 se aplica a gases, líquidos puros y soluciones. En esta ecuación no se ha discutido con detalle cómo se comporta el coeficiente de viscosidad con los parámetros que intervienen en esta relación.

Existen dos situaciones generales que deben considerarse, que este coeficiente resulte independiente del gradiente de velocidad o que sea función de este o del esfuerzo de corte.

La Fig. 17.1 representa las líneas de flujo, y se habla de ***flujo laminar***. Sin embargo, cuando la velocidad de flujo es elevada, se generan movimientos internos que determinan la aparición de turbulencias. En este último caso, se habla de ***flujo turbulento***.

Se dice que el fluido es *newtoniano*, si el coeficiente de viscosidad es independiente del gradiente de velocidad, y en caso contrario, se dirá que el fluido es *no newtoniano*. En la categoría de fluidos no newtonianos caen las

soluciones que contienen macromoléculas, suspensiones, etc. En la Fig. 17.6 se ejemplifican comportamientos del coeficiente de viscosidad para distintos tipos de fluidos como función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$. Este parámetro se define como

$$\dot{\gamma} = \frac{velocidad\ de\ la\ placa\,(m.s^{-1})}{distancia\ entre\ placas} = \frac{u_0}{h}$$

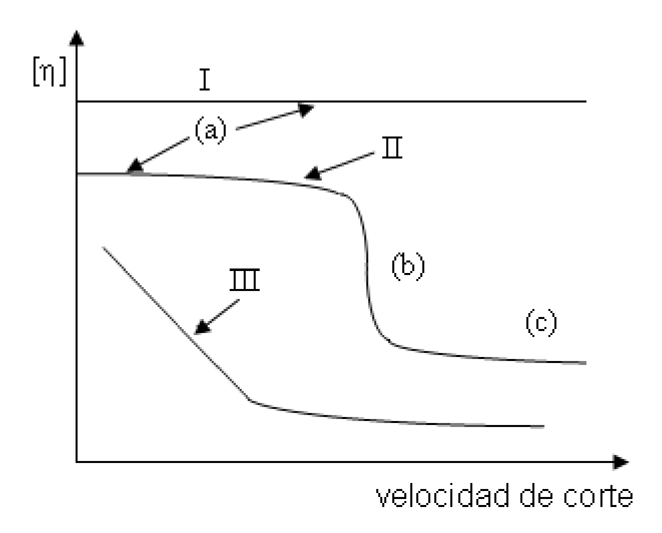


Fig. 17.6: *Tipos de comportamientos observados para la viscosidad como función de la velocidad de corte*

La condición de fluido newtoniano "ideal" está representada por el caso I de la Fig. 17.6. En el caso II, en el tramo (a) el fluido presenta un comportamiento cercano al régimen newtoniano, no así en el tramo (b). En el caso III, no se observa más que una región donde el comportamiento es newtoniano. Este tipo de comportamiento puede presentarse en soluciones de macromoléculas y puede interpretarse considerando que la dinámica del flujo provoca que un polímero (que es en general una molécula suficientemente flexible) se alargue y oriente en la dirección de aquél, como se discutirá más adelante.

En casos como el esquematizado en el ejemplo III, es conveniente realizar las mediciones como función del gradiente y evaluar las propiedades de los sistemas en estudio en el límite $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

17.2.1 Medida del coeficiente de viscosidad

La medida del coeficiente de viscosidad se realiza empleando la ecuación de

Poiseuille deducida para fluidos en régimen newtoniano, y adaptándola convenientemente para el caso de gases y para líquidos.

El procedimiento estándar para este tipo de medidas se basa en forzar, bajo una diferencia de presión, el flujo de un cierto volumen V de fluido a través de un capilar de radio r y medir el tiempo t necesario para que todo ese volumen sea transferido de una región de presión P_1 a una región de presión P_2 ($<P_1$). En el caso de gases, el "*viscosímetro de Rankine*" es un instrumento clásico y en el caso de líquidos, se emplea una variante del anterior conocida como "*viscosímetro de Ostwald*". En realidad, existen distintas variantes de estos tipos de viscosímetros, y en el caso de líquidos, las características, dimensiones y formas dependen de la naturaleza del líquido y de la viscosidad que presenten.

La ecuación de Poiseuille establece que si en la dirección y (Fig. 16.1) un fluido, en régimen newtoniano se desplaza bajo un gradiente de presión dP/dy, entonces el volumen transferido en la unidad de tiempo satisface la relación

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{dP}{dy} \qquad \textbf{17.3}$$

(Observar que dP/dy < 0)

Si la velocidad de flujo es constante, entonces dV/dt=V/t. En consecuencia,

$$V = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{P_1 - P_2}{L} \qquad \textbf{17.4}$$

donde L es la longitud del capilar. En el caso de gases, las medidas deben referirse a la presión media $P_m = (P_1+P_2)/2$. Se puede demostrar que la Ec.17.4 se transforma en la siguiente expresión que es válida para gases,

$$V = \frac{\pi r^4}{16\eta}\frac{P_1^2 - P_2^2}{P_m L} \qquad \textbf{17.4a}$$

En efecto, si se considera que dV/dt en la Ec. 17.3 puede expresarse en términos de presión, temperatura y densidad (δ), entonces la masa de gas transferido dm = δ dV, y recordando que δ=P.M/RT, se tiene

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{M}{RT}\frac{PdP}{dy} \qquad \textbf{17.5}$$

y en términos del número de moles,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{1}{RT} \frac{PdP}{dy} \qquad \textbf{17.5b}$$

Admitiendo que la velocidad dn/dt = n/t, es independiente de la posición dentro del capilar de longitud L, la integración entre P_1 y P_2 conduce a

$$\frac{n}{t} = \frac{\pi r^4}{16\eta} \frac{1}{RT} \frac{P_1^2 - P_2^2}{L} \qquad \textbf{17.6}$$

y si se define la P_m en el capilar entonces $P_m.V = n.RT$, debe verificarse que $RT.n/t = P_m.V/t$, y sustituyendo en la Ec.6, se obtiene la Ec.17.4a.

Los diseños de los viscosímetros son diferentes dependiendo del tipo de sustancia. En el caso de gases, A.O. Rankine (1921) diseñó un instrumento que permite comparar los tiempos de desplazamiento del mismo volumen de gases a través del capilar de radio r. Así, si se emplean dos sustancias 1 y 2, debe verificarse que $\eta_1/t_1 = \eta_2/t_2$. Esta modificación determina que la viscosidad se mida relativa a una sustancia cuyo coeficiente de viscosidad se conoce por un método independiente, pero la precisión de la medida es baja. Este mismo procedimiento se adopta para medidas de viscosidad de líquidos empleando el viscosímetro diseñado por W. Ostwald, que se esquematiza en la Fig. 17.7.

El método consiste en medir el tiempo t que demora el liquido en pasar de la marca **M** a la marca **N** cuando fluye a través del tubo capilar de radio r. Luego se repite la medida usando un líquido de viscosidad conocida usando el mismo volumen de líquido y midiendo t de escurrimiento.

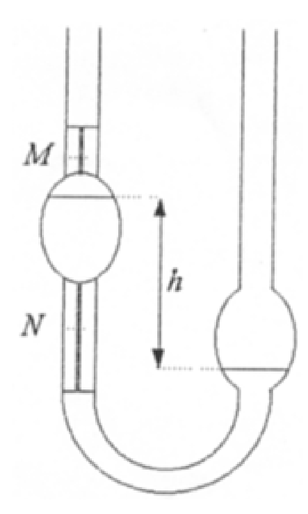


Fig. 17.7: *Viscosímetro tipo Ostwald*

La presión en el líquido a través del tubo es ρgh (donde ρ es la densidad del líquido, g, la aceleración de la gravedad y h la diferencia de niveles en el líquido entre los dos brazos del viscosímetro), por tanto *ρgh remplaza a (P_1-P_2)* en la ecuación de Poiseuille como h varía durante el experimento, la velocidad de flujo varía y esta ecuación debe escribirse:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\rho g h}{y_2 - y_1}$$

Sea h_o el valor de la diferencia de niveles de h cuando t = 0 y **M** el nivel del líquido antes de iniciar el experimento. En las mediciones es importante que se introduzca siempre el mismo volumen de líquido, de manera que h_o sea constante. El cambio en altura h desde su valor inicial h_o es una función del volumen V que fluye a través del viscosímetro, por tanto debe cumplirse que la diferencia h - h_o = f(V). En esta igualdad, f(V) depende de la geometría del viscosímetro. Así, reordenando

$$\frac{1}{ho + f(V)} dV = \frac{\pi r^4 g}{8(y_2 - y_1)} . \frac{\rho}{\eta} dt$$

Si en el tiempo t, entre las marcas **M** y **N** fluye un volumen V(t) de líquido, la integración de esta ecuación entre 0 y V(t) da como resultado

$$\int_0^{V'} \frac{1}{ho + f(V)} dV = \frac{\pi r^4 g}{8(y_2 - y_1)} . \frac{\rho t}{\eta}$$

A geometría y diseño constante, el valor de la integral debe también ser constante, de manera que ρ.t/η debe ser el mismo para cualquier líquido que se mida en este equipo. Entonces para dos líquidos diferentes a y b debe cumplirse la siguiente relación.

$$\frac{\rho_a t_a}{\eta_a} = \frac{\rho_b t_b}{\eta_b} \qquad \textbf{17.7}$$

Las medidas de viscosidad de gases pueden realizarse trabajando en un sistema donde se hace circular una masa de gas desde una región donde la presión es P_1 a una presión tan baja, que en las ecuaciones, P_1-P_2 ≈ P_1. Un dispositivo experimental sencillo se esquematiza en la Fig. 17.4.

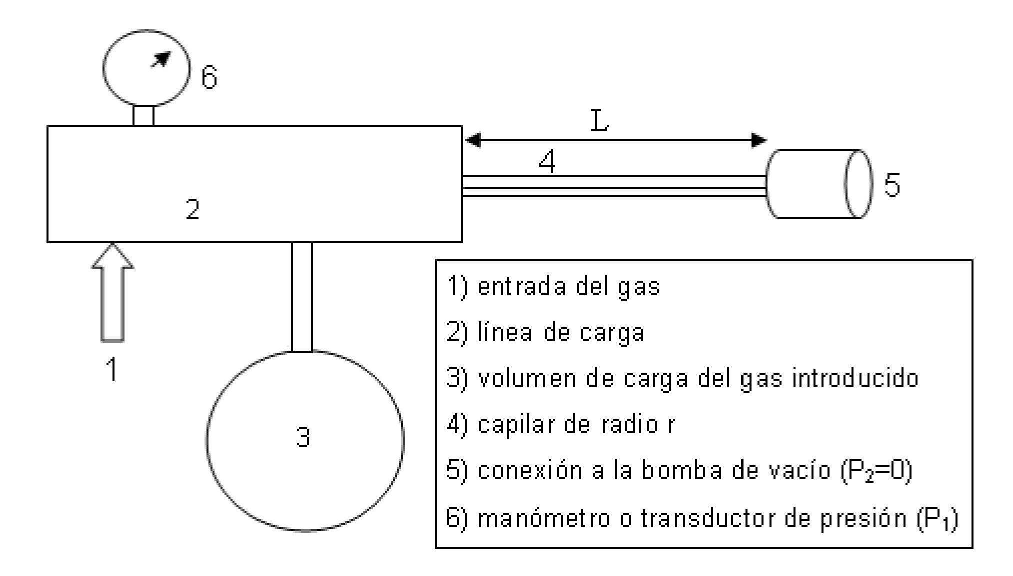


Fig. 17.8: *Esquema básico de un sistema para medida del coeficiente de viscosidad*

Recurriendo a la Ec. 17.6 con $P_2 << P_1$,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^4}{16\eta RT}\frac{P_1^2}{L} \qquad \textbf{17.8}$$

El volumen total del sistema es constante (dado por la suma de los volúmenes de todos los compartimientos, a excepción del volumen del capilar). Como se admitió la validez de la ecuación del gas ideal, se debe satisfacer que dn = (V/RT).dP. Si se realizan mediciones de presiones P_1 = P, a distintos tiempos, la Ec. 17.8 podrá escribirse como:

$$\frac{dP}{P^2} = \frac{\pi r^4}{16 \cdot \eta \cdot V \cdot L} dt = C.dt$$

cuya integración conduce a la siguiente relación: $1/P = 1/P_0 + C.t$

Donde a t = 0, la presión medida es P_0 y C = ($\pi.r^4/16.\eta.V.L$). A partir de la evaluación de la pendiente C, y del conocimiento del radio y longitud del capilar, se obtiene el coeficiente de viscosidad η.

Debe considerarse, que el radio del capilar es el parámetro que mayor error experimental introduce en la evaluación del coeficiente de viscosidad. En general conviene evaluar C con un gas de viscosidad conocida en las mismas

condiciones de temperatura. Si C_1 (1= es el gas de referencia) y C es la medida que se obtiene con el gas problema, entonces $\eta = \eta_{.1}.C_1/C$. Esta ecuación es a los gases, lo que la Ecuación 16.7 es a las medidas de η en los líquidos con el viscosímetro de Ostwald.

Todas estas relaciones valen en fluidos bajo un régimen de flujo laminar. En general, las condiciones de flujo laminar y, en consecuencia, la aplicación de la ley de Poiseuille fallan a altas presiones, por la generación de turbulencias.

Este problema fue tratado en 1883 por O. Reynolds (1842–1912), quien fue capaz de establecer condiciones de velocidad de flujo **V** a partir de la cual la ley de Poiseuille deja de ser válida. Así, debe cumplirse que la velocidad del flujo v < **V** (aproximadamente V define el límite de transición de un régimen laminar a otro turbulento)

$$\mathbf{V} = 1000.\ \eta\ /r.\ \delta \qquad \mathbf{17.9}$$

A la relación η/δ se la denomina viscosidad cinemática υ_C.

Se define como número de Reynolds, $\mathfrak{Re}$, al parámetro adimensional, definido por la expresión

$$\mathfrak{Re} = 2.r.v/\upsilon_C$$

El número $\mathfrak{Re}$ debe ser menor a 2300 para que el flujo sea newtoniano y el flujo laminar. En el caso de estimar la densidad con la ecuación del gas ideal, la Ec.17.9 puede reescribirse como:

$$V = 1000.\ \eta\ RT/r.M.P$$

La expresión de la velocidad de flujo en un tubo de radio r y sección transversal $A = \pi r^2$, con v = dy/dt

$$v = P.r^2/8.\eta \qquad \mathbf{17.10}$$

La comparación de las Ec. 17.9 y 17.10, conduce a las condiciones de flujo laminar

$$v/V = r^3.M.P^2/8000.\ \eta^2\ RT < 1 \qquad \mathbf{17.11}$$

17.2.2 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1:

Estimar el valor de presión P a partir de la cual las condiciones de flujo laminar dejan de ser válidas.

Considere que el radio del capilar es 0,5 mm, la temperatura 300 K, y que el coeficiente de viscosidad es $2x10^{-5}$ $N.m^{-2}.s$. M=28 g/mol.

Aplicando la Ec. 17.11, se puede hallar la presión a partir de la cual dejan de cumplirse las condiciones de flujo laminar. En este caso esta presión es menor a $1,027x10^5$ Pa (un poco menores a 1 atm)

En condiciones de baja presión, el flujo se ve restringido por los efectos de las moléculas adyacentes a las paredes del capilar. En estas condiciones, el camino libre medio juega un papel importante. Puede demostrarse que estos efectos se ven fuertemente disminuidos cuando la presión del gas cumple con la condición

$$P > 10.\eta.\pi^{1/2} <c>/2.\sqrt{2}.r$$

Ejemplo 2:

Estimar la presión a partir de la cual los efectos asociados con las dimensiones del capilar dejan de ser un problema en las medidas del coeficiente de viscosidad del gas. Usar los datos del ejercicio previo.

En este caso, la presión debe ser mayor a 119 Pa ($\cong 1,2x10^{-3}$ atm)

17.2.3 Unidades del coeficiente de viscosidad

A partir de la ley de Newton, si la fuerza se expresa en Newton N, el área en m^2 y el gradiente de velocidad en s^{-1}, entonces la unidad de η en el sistema MKS es $N.m^{-2}.s$. Una unidad empleada con relativa frecuencia es el poise, que se deriva de la Ec. 17.1 expresando la fuerza en dinas, el área en cm^2 y el gradiente en s^{-1}, es decir $dina.cm^{-2}.s$. Como 1 dina = $1g.1cm/s^2$, reemplazando, se obtiene que 1 poise = 1 $g.cm^{-1}s^{-1}$. En general en situaciones de trabajo de laboratorio, la viscosidad suele expresarse en centipoise.

La unidad de la viscosidad cinemática es el stoke, en honor al Sir G.G. Stokes, quien investigara detalladamente el comportamiento hidrodinámico de los fluidos en el siglo XIX. En el sistema MKS υ_C tiene unidades de $J/kg.s^{-1}$, y representa la energía que se invierte en desplazar 1 kg de fluido bajo un gradiente de 1 s^{-1}.

17.3 Viscosidad de gases

17.3.1 Aspectos experimentales

La viscosidad de los gases depende tanto de la presión como de la temperatura. El comportamiento de la viscosidad con la presión a temperatura constante se esquematiza en la Fig. 17.5.

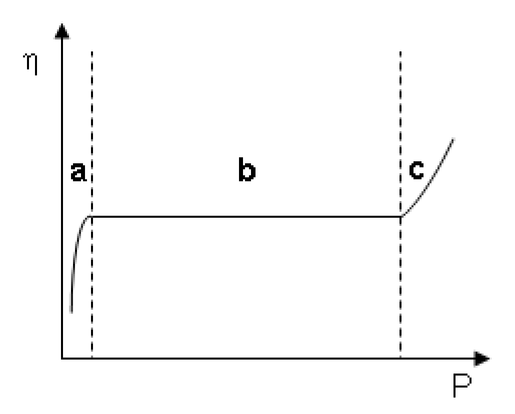


Fig. 17.9: *Comportamiento de la viscosidad de gases con la presión a temperatura constante*

En la Fig. 17.9, se pueden distinguir 3 regiones. En la primera de ellas **(a)** el coeficiente de viscosidad es altamente sensible a la geometría del viscosímetro empleado, y esto está de acuerdo con el análisis previo sobre el efecto de la presión en el régimen de bajas presiones, normalmente menores a 10^{-4} atm, donde puede darse la situación en la cual el camino libre medio es mayor que el radio del capilar. En la región **(b)**, por el contrario, se observa que el coeficiente de viscosidad es prácticamente independiente de la presión en un amplio intervalo, hasta el orden de 30 atm.

Pero a presiones mayores, donde la densidad del fluido se vuelve relativamente importante, el coeficiente de viscosidad se incrementa con el aumento de presión (región **c**).

La dependencia de η con la temperatura en la región **b**, se caracteriza ser función de $T^{3/2}$ a bajas temperatura y acercarse a una dependencia de $T^{1/2}$ a altas temperaturas. En la Fig. 17.10 se muestra el comportamiento experimental observado para el gas argón en un amplio intervalo de temperatura.

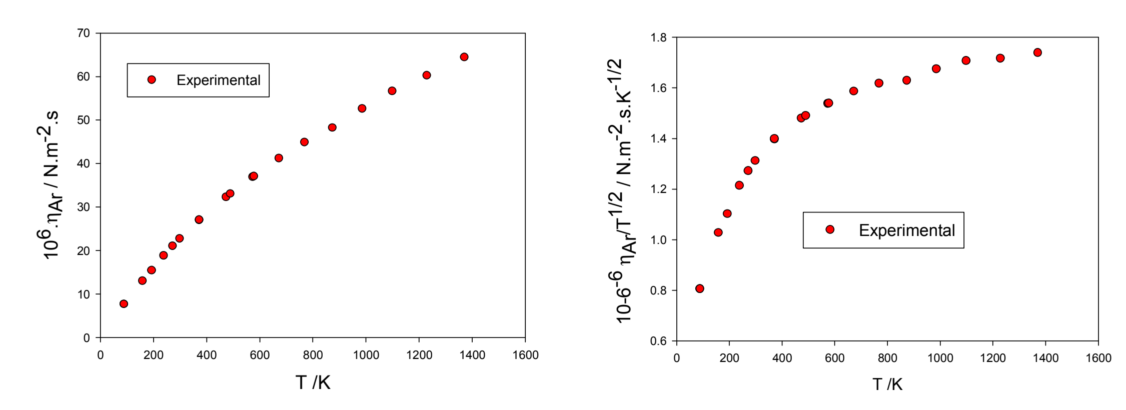


Fig. 17.10: *Dependencia del coeficiente de viscosidad y de η /$T^{1/2}$como función de la temperatura*

En la Tabla 17.3, se listan valores de η a distintas temperaturas para aire tomados a 1 atm de presión. Con fines comparativos η se expresa en unidades MKS y en poise. También se muestra la relación η/√T.

Tabla 17.3: *Comportamiento del coeficiente de viscosidad de aire. Fuente: "Tables of Thermal Properties of Gases,"National Bureau of Standards Circular 464, (1955), Chapter* **2.**

t/℃	0	20	30	60	80	100
$10^6\eta$/N.s.m^{-2}	17,16	18,13	19,08	19,99	20,87	21,73
η/cpoise	0,01716	0,01813	0,01908	0,01999	0,02087	0,02173
η/√T (cpoise/$K^{1/2}$)	1,065	1,059	1,078	1,095	1,110	1,125

En esta tabla se observa que η/√T se incrementa con la temperatura del sistema.

El coeficiente de viscosidad depende de la naturaleza de los gases. A modo de ejemplo en la Tabla 17.4 se presentan valores de esta propiedad para distintos gases. Se indica la temperatura a la cual se ha medido η. La presión es 1 atm.

Tabla 17.4: *Coeficiente de viscosidad de distintos sustancias en fase gaseosa.*

gas	N_2	O_2	CO_2	H_2O	CH_4	n-C_4H_{10}	Hg
t/℃	20	20	20	100	20	23	380
$10^2\eta$/cpoise	1,75	2,03	1,46	1,27	1,09	0,76	6,54

El efecto del camino libre medio sobre el valor de la viscosidad experimental se

muestra en la Tabla 17.5 para aire a la temperatura de 15℃. La viscosidad se expresa relativa al valor de esta propiedad a 750 torr.

Tabla 17.5: *Dependencia del coeficiente de viscosidad y del camino libre medio con la presión.*

P/torr	750	380	20,5	2,4	1,53	0,63
t/℃	20	20	20	100	20	23
η/η_{750}	1,0	1,01	1,004	0,978	0,956	0,908
$10^5\langle\lambda\rangle$/cm	6,0	12	220	1900	3000	7300

Se observa que al disminuir la presión, con el consiguiente aumento del camino libre medio, el coeficiente de viscosidad tiende a disminuir, tal como se esquematizó en la Fig. 17.9.

En la siguiente sección se discutirá la aplicación de la teoría cinética de los gases para explicar bajo qué condiciones pueden justificarse las observaciones experimentales.

17.4 Interpretación de la viscosidad en términos de la teoría cinética de los gases

La teoría cinética de los gases ofrece una descripción adecuada al comportamiento experimental descrito en la sección experimental.

El tratamiento que se ofrece es general, pero se requieren algunas consideraciones previas que se describen a continuación.

Se considerará que el régimen es laminar, y en consecuencia es posible imaginar planos paralelos separados a una cierta distancia h, entre los cuales uno se toma como “plano de referencia” respecto del cual se evaluará el flujo neto de cantidad de movimiento.

La velocidad de flujo de este plano es u_0 en la dirección ***y***, perpendicular al gradiente de velocidad du_0/dz. Admitiremos un régimen lineal de aumento de la velocidad en la dirección **+z**, de manera que a la altura ±h, la velocidad de flujo de un plano podrá expresarse como $u_0 + h.du_0/dz$ o $u_0 - hdu_0/dz$, tal como se esquematiza en la Fig. 17.11,

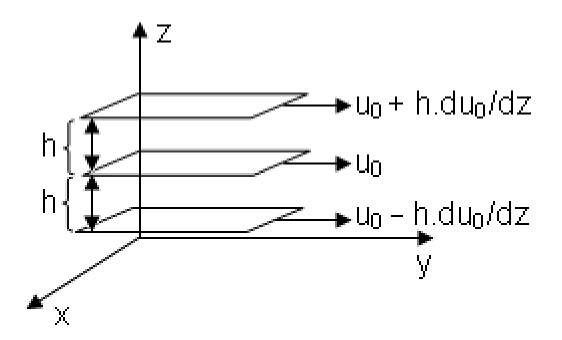


Fig. 17.11: *Planos paralelos separados a la distancia h respecto del plano de referencia sometidos a un gradiente de velocidad constante du_0/dz en la dirección z.*

Una molécula con velocidad comprendida entre v y v+dv, que colisione a una cierta altura respecto del plano de referencia, le es transferida un pequeño exceso en su cantidad de movimiento, dada por $h.m.du_0/dz$.

La función de distribución de velocidad f(v)dv que se desea emplear en estos análisis, se dedujo en condiciones de equilibrio, pero cuando los sistemas se apartan del equilibrio, como es la situación general en todos los fenómenos de transporte, esta función cambia de una región a otra del espacio.

17.4.1 Análisis de las colisiones moleculares en condiciones apartadas del equilibrio

El número de colisiones por unidad de volumen y de tiempo no es más uniforme, de manera que debe admitirse como consecuencia, que existe una variación de la función de distribución de velocidades con la distancia en el interior del gas. Ahora esta función debería escribirse como $f(v,\lambda_c)$, donde λ_c expresa la dependencia espacial de la misma.

Sea $\left(\frac{\partial f(v,\lambda_c)}{\partial t}\right)_{colisiones}$ la velocidad de cambio por unidad de tiempo en la función de distribución como consecuencia de la diferencia en los valores de Z en las distintas regiones del gas. Debe esperarse que si el sistema se encuentra en equilibrio, $\left(\frac{\partial f(v,\lambda_c)}{\partial t}\right)_{colisiones} = 0$ cuando se eliminen las causas que originan la existencia de cualquier tipo de gradiente.

Intuitivamente debe esperarse que $\left(\frac{\partial f(v,\lambda_c)}{\partial t}\right)_{colisiones}$ será mayor cuando más se

aparte al sistema de las condiciones de equilibrio. Se supondrá como aproximación al problema que:

$$\left(\frac{\partial f(v,\lambda_c)}{\partial t}\right)_{colisiones} = \frac{f(v,\lambda_c) - f_0(v)}{\tau} \qquad \textbf{17.12}$$

En esta igualdad $f_0(v)$ es la función de distribución en el equilibrio ($t \rightarrow \infty$), mientras que τ es el tiempo *(de relajación)* que caracteriza la evolución hacia el equilibrio cuando se elimina la perturbación que lo aparta de él. La integración de esta última ecuación conduce a

$$f(v,\lambda_c) - f_0(v) = [f(v,\lambda_c) - f_0(v)]\exp(-\frac{t}{\tau}) \qquad \textbf{17.13}$$

Esta ecuación puede trabajarse con un cierto nivel de aproximación, pero empleando información de un sistema en equilibrio. El tiempo *de relajación* τ debería ser del orden o menor que el tiempo medio $t_{1/2}$ entre colisiones en el equilibrio ($t_{1/2}$ = 1/z). Entonces:

$$\left(\frac{\partial f(v,\lambda_c)}{\partial t}\right)_{colisiones} = \left[f(v,\lambda_c) - f_0(v)\right]\frac{<v>}{<\lambda>} \qquad \textbf{17.14}$$

Considere a $\boldsymbol{\lambda_c}$ como la distancia recorrida por una molécula en un tiempo t, y con velocidad del orden de la media, es decir: $<c>.t \approx \boldsymbol{\lambda_c}$. Entonces,

$$\left(\frac{\partial f(v,\lambda_c)}{\partial t}\right)_{colisiones} = \frac{\left[f(v,\lambda_c) - f_0(v)\right]}{t}\frac{\lambda_c}{<\lambda>} \qquad \textbf{17.15}$$

Si $\left(\frac{\partial f(v,\lambda_c)}{\partial t}\right)_{colisiones}$ se considera relativamente pequeña, hecho que es compatible con una perturbación pequeña de las condiciones de equilibrio, entonces la función de distribución f(v, $\boldsymbol{\lambda_c}$) experimentará solamente un cambio importante respecto del valor $f_0(v)$ cuando las distancias en el seno del gas medida por $\boldsymbol{\lambda_c}$ sea mucho mayor $<\lambda>$.

Esta suposición garantiza que en el entorno de una región dada del gas, donde las distancias sean del orden de un camino libre medio deben existir condiciones muy cercanas al equilibrio. Este resultado es la base de la hipótesis del equilibrio local, y tiene la ventaja de permitir realizar un enfoque

empleando la función de distribución de equilibrio local. El resultado final debe ser independiente de la región elegida.

Existe un factor adicional que favorece la aplicación de esta hipótesis. La fracción del número total de moléculas que pueda realizar en el seno del gas un trayecto muy largo sin experimentar colisiones es muy baja, de manera que la información que pudiese estar asociada a estas moléculas sobre la propiedad de transporte provenientes de regiones alejadas a la que se considere de interés y para la cual la función de distribución $f(v, \lambda_c)$ haya variado de manera muy significativa con respecto de la que vale en la región donde se realiza el análisis, es también muy pequeña.

17.4.2 Análisis microscópico de la viscosidad de los gases

En condiciones flujo laminar, se considerará que el plano de referencia se desplaza con una velocidad u_0 en la dirección del flujo (y), tal como se esquematiza en la Fig. 17.11. A través de este plano pasan moléculas que provienen de todas las direcciones del espacio por encima y por debajo de él y con cualquier valor de velocidad c. Pero este plano se desplaza con una velocidad que debe componerse vectorialmente con la velocidad molecular, de manera que la velocidad relativa a este plano se expresa como $\mathbf{V} = \mathbf{v} + \mathbf{u_0}$. Sin embargo, la velocidad de flujo es baja comparada con las velocidades moleculares, de manera que $u_0/v << 1$. Esto implica que $V \approx v$, y así se considerará en el tratamiento.

La hipótesis de equilibrio local conduce a que considerar que la distancia de separación entre los planos es siempre un camino libre medio, $<\lambda>$, pues si un grupo de moléculas que han colisionado a la altura h del plano de referencia, en promedio realizarán una colisión con moléculas en ese plano de referencia o lo atravesarán, contribuyendo al transporte de la propiedad estudiada: cantidad de movimiento, energía térmica,

Bajo estas consideraciones, en cada región de trabajo se podrán aplicar las

relaciones definidas en el Capítulo 3, en particular recordar las Ec. 3.6 y 3.7. Consideremos un elemento prismático que se esquematiza en la Fig. 17.12. En el intervalo de tiempo dt, las moléculas cuyas componentes están comprendidas en el entorno de v_z recorrerán una distancia v_z.dt, siendo ésta la altura de dicho prisma. En el elemento de volumen A.v_z dt contiene moléculas con componentes de velocidad comprendidas entre v_z y v_z+dv_z que dirigen sus trayectorias a un elemento de superficie A. El número de ellas está dada por una ecuación igual a la Ec. 3.6, pero asociada a esta componente de velocidad (el gradiente crece en la dirección z, según se muestra en la Fig.17.11).

$$dN(v_z)\downarrow = A\,dt\left[\tilde{n}\,v_z\,f(v_z)\,dv_z\right] \qquad \textbf{17.16}$$

La contribución de estas moléculas al flujo $J_\downarrow$ de la cantidad de movimiento que provienen de un plano superior separado del plano de referencia por un camino libre medio, promueve un incremento cantidad de movimiento [m.u_0 + m.<λ>.du_0/dz] de las moléculas de este plano. De esta manera se obtendrá

$$J_\downarrow = \left(u_0 + m < \lambda > \frac{du_0}{dz}\right)\int_0^\infty dN(v_z)_\downarrow = \left(u_0 + m < \lambda > \frac{du_0}{dz}\right)\int_0^\infty \tilde{n}\,v_z\,f(v_z)\,dv_z \qquad \textbf{17.17a}$$

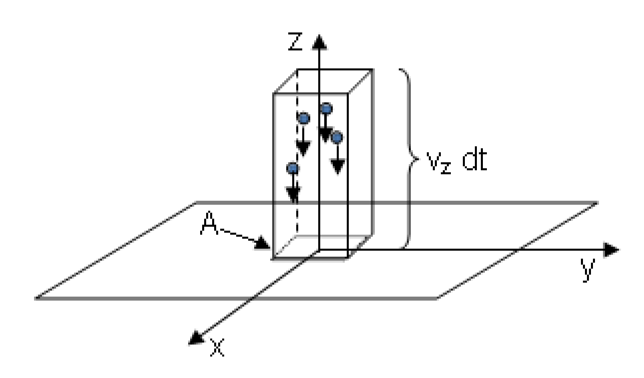


Fig. 17.12: *Prisma de área A y altura $v_z$dt que contiene moléculas con componentes de velocidades entre v_z y v_z+dv_z.*

Las moléculas que provienen de las regiones superiores transfieren al plano de referencia la cantidad de movimiento $J_\downarrow$ opuesta a la dirección de crecimiento del gradiente de velocidad. Una imagen similar debe plantearse para las moléculas que provienen de los planos inferiores $J_\uparrow$.

Una expresión similar a la Ec. 17.17a vale para las moléculas que provienen de

planos inferiores (y recordando que la función $f(v_z)$ es par).

$$J_{\uparrow} = \left(u_0 - m <\lambda> \frac{du_0}{dz} \right) \int_0^{\infty} dN(v_z)_{\downarrow} = \left(u_0 - m <\lambda> \frac{du_0}{dz} \right) \int_0^{\infty} \tilde{n}\, v_z\, f(v_z)\, dv_z \qquad \textbf{17.17b}$$

El flujo neto de cantidad de movimiento J_η se obtiene restando la Ec. 17.17a a la Ec. 17.17b, para dar cuenta que el gradiente y el flujo son opuestos. La resta elimina la información asociada con el plano de referencia, y el resultado ya no depende de este.

$$J_\eta = -\left[2m\tilde{n} <\lambda> \int_0^{\infty} v_z\, f(v_z)\, dv_z \right] \frac{du_0}{dt} \qquad \textbf{17.17c}$$

La integral en las ecuaciones 17.17, se resuelve directamente reemplazando por la expresión de $f(v_z)$ (ver Ec. 3.44). Obsérvese que la integral se toma entre 0 e ∞.

$$\int_0^{\infty} v_z\, f(v_z)\, dv_z = \int_0^{\infty} v_z \frac{1}{\sqrt{\pi} c^*} e^{-\left(\frac{v_x}{c^*}\right)^2} dv_z = \frac{c^*}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x e^{-(x)^2} dx =$$

$$\frac{c^*}{2\sqrt{\pi}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} <v>$$

Reemplazando el valor de esta integral en la Ec. 17.17c,

$$J_\eta = -\left[\frac{1}{2} \tilde{n} m <\lambda><v> \right] \frac{du_0}{dz} \qquad \textbf{17.18}$$

La Ec. 17.18 coincide con la ley de Newton descrita por la Ec. 17.2b, si el término entre corchetes se identifica con el coeficiente de viscosidad. Luego

$$\eta = \frac{1}{2} \tilde{n} m <\lambda><v> \qquad \textbf{17.19}$$

Reemplazando la definición de camino libre medio (Ec. 16.8) en la Ec. 17.19 se obtiene:

$$\eta = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{m<v>}{\pi d^2} \qquad \textbf{17.20}$$

Una expresión equivalente puede obtenerse reordenando y sustituyendo <v> en la Ec. 17.20. Luego

$$\eta = \sqrt{\frac{mk}{\pi^3}} \frac{\sqrt{T}}{d^2} \qquad \textbf{17.21}$$

Las ecuaciones 17.20 y 17.21 muestran que, en el marco del modelo, el coeficiente de viscosidad debe ser independiente de la presión y aumentar con la raíz cuadrada de la temperatura. Estos comportamientos se observan en los intervalos de presión entre 10^{-4} y unas 30 atm y a altas temperaturas, tal como se muestran en las Fig. 17.9 y Fig. 17.10.

Ejercicio de aplicación

Se ha medido el coeficiente de viscosidad de nitrógeno a 25℃ y 1 atm de presión, obteniéndose el valor de 17,8 $x10^{-6}$ $N.s.m^{-2}$. Calcular el $<\lambda>$, z, Z, $\pi \cdot d^2$, el diámetro molecular (d) y el tiempo medio entre colisiones ($t_{1/2}$). Expresar los resultados en distintas unidades.

El peso molecular de N_2 es 28,2. En consecuencia la masa m de una molécula vale m = 28,2.$x10^{-3}$ $kg.mol^{-1}$/6,023$x10^{-23}$ moléculas/mol^{-1}

= 4,66$x10^{-26}$ kg = 4,66$x10^{-23}$ g

La velocidad media

$$<v>=\sqrt{\frac{8\times 1{,}387x10^{-23}\,J.K^{-1}\times 298\,K}{\pi\times 4{,}66x10^{-26}\,kg}}=475\,m.s^{-1}=4{,}75\times 10^{4}\,cm\cdot s^{-1}$$

La densidad de moléculas ñ = $P.N_o/RT$ = 2,45$x10^{26}$ moléculas.m^{-3}

= 2,45$x10^{19}$ moléculas.cm^{-3}

Como hemos visto, el camino libre medio está dado por $<\lambda>=\frac{2\cdot\eta}{ñ\cdot m\cdot <v>}$

$$<\lambda>=\frac{2\times 17{,}8x10^{-6}}{2{,}45x10^{26}\,moléculas\cdot cm^{-1}\times 4{,}66x10^{-26}\,kg\cdot molécula\times 475\,m\cdot s^{-1}}$$

Luego,

$<\lambda>$ = 6,56$x10^{-8}$ m = 6,56$x10^{-6}$ cm = 656 Å

donde, 1 Å = 1$x10^{-10}$ m = 1$x10^{-8}$ cm = 100 pm y 1 pm = picometro= 1$x10^{-12}$ m

La frecuencia de colisión $z=\frac{<v>}{<\lambda>}$

$$z=\frac{475\,m\cdot s^{-1}}{6{,}56x10^{-8}\,m\cdot s^{-1}}=7{,}2x10^{9}\ colisiones\cdot s^{-1}$$

El tiempo medio entre colisiones está dado por la inversa de la frecuencia de colisión, $t_{1/2}$ = 1/z. Luego,

$$t_{1/2} = 1,39x10^{-10} \text{ s/colisión}$$

El número total de colisiones por unidad de volumen y de tiempo Z = ½ ñ.z

$Z = ½\ 2,45x10^{26}$ colisiones.m^{-3} $7,2x10^{9}$ colisiones.s^{-1}
$= 8,91x10^{34}$ colisiones.$m^{-3}.s^{-1}$ $= 8,91x10^{28}$ colisiones.$cm^{-3}.s^{-1}$

17.4.3 Análisis de la dependencia del coeficiente de viscosidad con la temperatura

La teoría cinética predice una dependencia con la temperatura que sólo explica el comportamiento observado a altas temperaturas (Ver Fig. 17.10).

Si se observa atentamente la Ec. 17.20 o la Ec. 17.21, la sección transversal es un parámetro propio de la teoría que está sujeto a una simplificación muy importante, pues se supone que la molécula es esfera dura no atractiva.

La dependencia con la temperatura es más compleja que la predicha por la Ec. 17.21. Esta dependencia está asociada con el papel de las fuerzas de atracción y de repulsión (consideradas implícitas en el modelo de esfera dura a través del volumen de la molécula) en la descripción del fenómeno de transporte.

En las aproximaciones previas, el diámetro de colisión debe en consecuencia "absorber" la debilidad del modelo empleado hasta ahora, y si la dependencia de la viscosidad con la temperatura es más compleja, el comportamiento experimental observado debe traducirse en una dependencia compleja del parámetro $\pi \cdot d^2$ con la temperatura.

En consecuencia, el "diámetro de colisión" se vuelve un parámetro importante en el modelo, pero no representa el tamaño de la molécula sino aparente. En consecuencia, la Ec. 17.21 debería reescribirse introduciendo un diámetro aparente d_{ap}.

$$\eta = \sqrt{\frac{m\,k}{\pi^3}}\,\frac{\sqrt{T}}{d_{ap}^2} \qquad \textbf{17.22}$$

En la Tabla 17.6 se presentan valores del parámetro d_{ap} obtenidos a partir de mediciones del coeficiente de viscosidad a distintas temperaturas para distintos gases.

Tabla 17.6: *Dependencia del diámetro aparente de colisión (d_{ap})con la temperatura*

	He		Kr		Xe		N_2		O_2		CH_3Cl		CH_4		n-C_6H_{14}	
T/K	η/μPa	d/pm	η/μPa	d/pm	η/μPa	d/pm	η/μPa	d/pm	η/μPa	d/pm	η/μPa	d/pm	η/μPa	d/pm	η/μPa	d/pm
100	9,7	234	8,8	527	8,3	607		--	7,5	449		--		--		--
200	15,3	222	17,1	449	15,4	530	12,9	394	14,6	382		--	7,7	443		--
300	20,0	215	25,6	4067	23,2	478	17,9	367	20,8	355	10,2	568	11,2	407		--
400	24,4	209	33,1	384	30,7	446	22,2	357	26,1	340	13,7	526	14,3	387	8,6	755
500	28,4	205	39,8	371	37,6	427	26,1	348	30,8	331	16,9	501	17,0	375	10,8	712
600	32,3	201	45,9	361	44,0	413	29,6	342	35,1	325	20,1	481	19,4	367	12,8	685

Se observa que el diámetro aparente d_{ap} disminuye sistemáticamente con el aumento de la temperatura. *Este comportamiento es general y observable en cualquier sustancia en fase gaseosa.*

17.4.4 Modelo de Sutherland

W. Sutherland (Australia, 1859-1911) investigó con detalle este problema y en 1893 propuso una ecuación para la sección aparente de colisión $\pi.d_{ap}^2$ como función de la temperatura. Este modelo se basa en un potencial similar al estudiado para un gas de esferas duras atractivas, como el estudiado en el capítulo de gases reales. Como la teoría cinética predice el comportamiento observado en el límite de altas temperaturas, es posible pensar que en ese límite, la sección transversal toma un valor que es poco sensible a la temperatura. Llamando $\pi.d_o^2$ a dicha sección transversal, donde d_o juega un papel equivalente al de una esfera dura, Sutherland propuso que

$$\pi d_{ap}^2 = \pi d_0^2 \left(1 + \frac{S}{T}\right) \qquad \textbf{17.23}$$

donde S es una parámetro característico para cada sustancia que se conoce como constante de Sutherland. En esta constante, que tiene unidades de temperatura, está incluido el efecto de las fuerzas atractivas.

En la Fig. 17.13 se muestra el comportamiento de diámetro de colisión sobre la base de un modelo de esferas duras con atracción según el modelo de Sutherland para los gases que se indican en la Tabla 5.

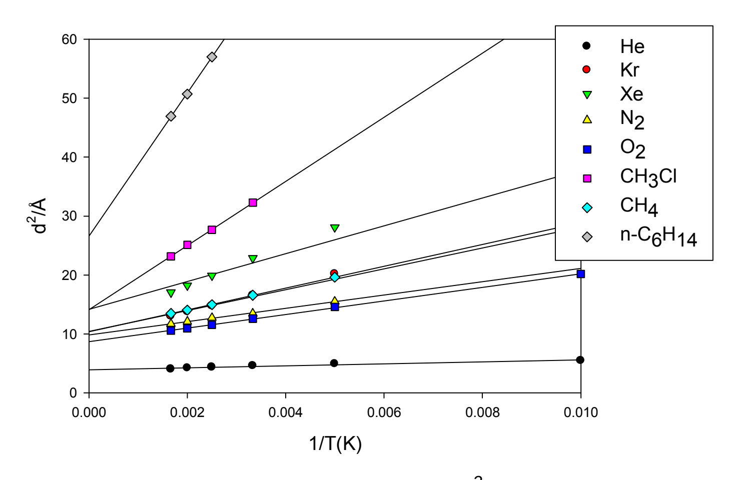


Fig. 17.13: *Modelo de Sutherland: Dependencia de d^2 con 1/T. El diámetro se expresa en unidades de Angstrom, 1 Å=100 pm*

La relación S/T es equivalente a la relación de energías atractiva a la distancia d_o (S) y la energía térmica (T). A bajas temperaturas, las fuerzas atractivas son

importantes en la descripción dinámica de las colisiones, y las moléculas cuya distancia vertical a la trayectoria de una dada es mayor d_o no hubieran colisionado, ahora por el efecto de las fuerzas de atracción pueden desviarse de su trayectoria rectilínea y experimentar una colisión. En consecuencia, el número de colisiones es levemente superior al predicho por las ecuaciones deducidas en el Capítulo 16.

A medida que aumenta la temperatura, la energía cinética de las moléculas se incrementa, disminuyendo el tiempo de interacción entre pares de moléculas. Esto determina una menor desviación de las trayectorias a causa de estas fuerzas atractivas. En el marco del modelo sólo tendrán importancia las colisiones que ocurran en el elemento de volumen $dV = \pi . d_{ap}^2 \langle v_{rel} \rangle . \tilde{n} . dt$ barrido por la molécula que se desplaza en el gas con una velocidad igual a la velocidad relativa.

La introducción de la Ec. 17.23 en la Ec. 17.22, permite obtener

$$\eta = \sqrt{\frac{m\,k}{\pi}}\,\frac{1}{\pi\,d_0^2}\,\frac{\sqrt{T}}{1+\frac{S}{T}} \qquad \textbf{17.24}$$

Llamando $\eta_0 = \sqrt{\frac{m\,k}{\pi}}\,\frac{1}{\pi\,d_0^2}$ a los términos constantes y reordenando la Ec. 17.24,

$$\eta = \eta_0\,\frac{\sqrt{T}}{1+\frac{S}{T}} \qquad \textbf{17.25a}$$

Así, se puede obtener la expresión

$$\frac{\eta}{\sqrt{T}} = \eta_0\,\frac{T}{T+S} \qquad \textbf{17.25b}$$

A bajas temperaturas, donde S > T, se obtiene que $\eta/\sqrt{T} = \eta_o . T/S$. Esta relación predice un incremento lineal con la temperatura del cociente $\eta/\sqrt{T}$, tal como se observa en la Fig. 17.10. Por otro lado, si T > S, el cociente $\eta/\sqrt{T} = \eta_o$ se vuelve independiente de la temperatura. Una expresión adecuada se obtiene reordenando la Ecuación 17.25a de la siguiente forma,

$$\frac{T^{3/2}}{\eta} = \frac{S}{\eta_0} + \frac{1}{\eta_0}\,T \qquad \textbf{17.26}$$

Esta relación predice un incremento lineal con la temperatura del término $T^{3/2}/\eta$,

con ordenada al origen a = $S.\eta_o^{-1}$ y pendiente b = η_o^{-1}.

En la Tabla 17.7 se listan las medidas de viscosidad de argón medidas en un amplio intervalo de temperaturas.

Tabla 17.7: *Viscosidad del argón medidas en el intervalo entre 90 y 1372 K.*

T / K	η 10^6/N.s.m^{-2}	T / K	η 10^6/N.s.m^{-2}	T / K	η 10^6/N.s.m^{-2}
90	7,63	373,0	26,95	769,6	44,84
90,2	7,64	373,2	27,0	875	48,15
160,0	12,98	475,0	32,23	987,0	52,57
194,7	15,36	491,2	33,0	1100,0	56,57
240,0	18,78	575,0	36,85	1230,0	60,15
273,2	21,00	579,1	37,00	1372,0	64,35
300,0	22,70	674,0	41,15		

Este comportamiento se observa en la Fig. 17.14. El análisis del comportamiento experimental muestra que $T^{3/2}/\eta$ es una función lineal de la temperatura en un amplio intervalo de temperaturas (≈ 90 y 1400 K), tal como se esquematiza en la Fig. 17.14.

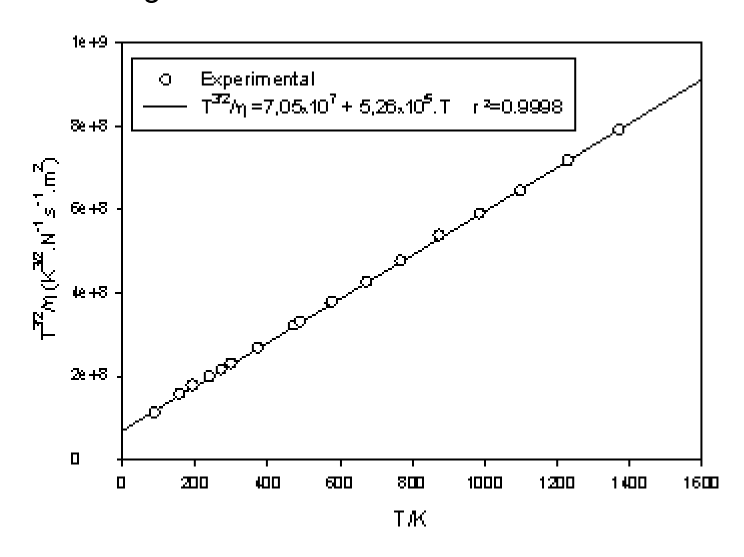


Fig. 17.14: *Dependencia de la viscosidad con la temperatura. Aplicación del modelo de Sutherland*

La expresión $T^{3/2}/\eta$ = 7,05.107 + 5,26x10^5.T permite calcular los parámetros de la Ec. 17.25b. La comparación con la Ec. 17.26, permite identificar de la

ordenada al origen y de la pendiente los siguientes valores

$S.\eta_o^{-1}/T^{3/2}.N^{-1}.m^2.s^{-1} = 7{,}05.10^7$ y $\eta_o^{-1} = 5{,}26x10^5\,K^{-1}$, respectivamente.

El cociente entre la ordenada al origen y la pendiente permite evaluar la constante de Sutherland. En este caso, S = 134 K. En la literatura este valor oscila entre 138 y 150 K (ver por ejemplo, R. Clark-Jones, Phys. Rev, **58** (1940) 111-122).

Es importante señalar que la calidad de las mediciones del coeficiente de viscosidad juega un papel muy importante en el cálculo de la constante de Sutherland.

En la Tabla 17.8 se listan valores de constantes de Sutherland para distintos gases y se les compara con parámetros del gas (experimentales) y teóricos donde el papel de las fuerzas intermoleculares es relevante. En particular, la constante ***a*** del modelo de gas de Van der Waals está relacionada con la energía de interacción atractiva a la distancia de contacto entre esferas duras atractivas, o la temperatura de Boyle, en el marco de este modelo está dada por el cociente $T_B = \dfrac{a}{Rb} = \dfrac{A}{k\,d_0^6}$ donde A es el término asociado con las fuerzas de London en la expresión del potencial de Lennard-Jones [$\phi = -A/r^6 + B/r^m$, con m = 9 ó 12].

Tabla 17.8: *Comparación de la constante de Sutherland con otras magnitudes*

	Ar	Xe	H_2	N_2	O_2	CO_2
S/K	140	252	72,7	110	127	239,7
a$/L^2atm.mol^{-2}$	1,345	4,19	0,244	1,39	1,36	3,59
T_B/K	411,5	768,0	110,0	327,2	405,9	714,8

Esta correlación permite apreciar el significado asociado con la constante de Sutherland en término de las atracciones de las moléculas.

17.5 Conductibilidad térmica

Cualquier cuerpo tiene la capacidad de transferir energía térmica de una región a otra cuando existe un gradiente de temperatura.

La energía térmica puede transferirse bajo la forma de energía electromagnética (radiación), por convección y por conducción. En general se habla de transferencia de calor. En el caso de la transferencia de energía electromagnética, no es necesario el contacto directo entre los cuerpos o sistemas materiales. Un ejemplo conocido es la energía térmica que es emitida por el sol y que alcanza la Tierra. En el caso de los otros dos mecanismos, se requiere de la presencia de materia. La diferencia entre ambos radica en el mecanismo asociado a la transferencia de calor. En la convección, hay movimiento de materia entre las regiones a distintas temperaturas, como consecuencia de una diferencia entre la densidad del material. En la conducción térmica, no involucra movimiento de o circulación de materia, pero es el movimiento caótico molecular es responsable del mecanismo de transferencia de energía térmica.

En esta sección, se estudiará solamente el fenómeno de conducción térmica. Este proceso implica a las moléculas en la transferencia como consecuencia de estar en agitación térmica constante, como consecuencia de la existencia de un gradiente de temperatura.

La ley fenomenológica que lo describe es la ley de Fourier, $J = - \kappa_T.\nabla T$. Para observar este proceso, debe generarse un gradiente de temperatura, De manera similar al descrito en el fenómeno de viscosidad, este gradiente establecerá en una sola dirección (z), y la perturbación será lo suficientemente pequeña como para no observar convección. Además para aplicar la teoría cinética de los gases en el mismo marco conceptual que el realizado al tratar la transferencia de cantidad de movimiento.

El coeficiente fenomenológico κ_T, puede definirse como la velocidad de energía térmica (calor) transferida a través de la unidad de área perpendicular a su flujo bajo un régimen de un gradiente de temperatura unitario.

En este sistema, la energía térmica ε es proporcional a la temperatura,

$\varepsilon \propto C_V{}^*.T$, donde $C_V{}^*$ es la capacidad calorífica por molécula, definida como $C_V{}^* = C_V/N_o$.

Considere la siguiente Fig. 17.15, donde se ha establecido un gradiente de temperatura dT/dz, y en consecuencia la energía térmica variará según la dirección z. El análisis a realizar es similar al visto en la sección donde se tratara la viscosidad en términos de la teoría cinética.

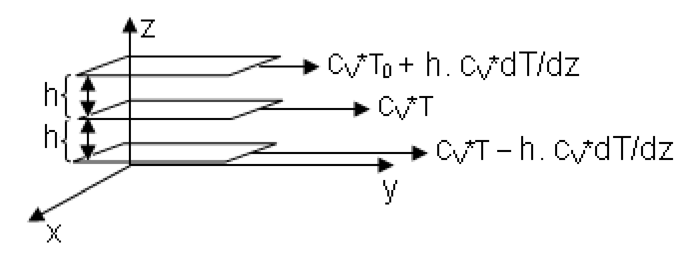


Fig. 17.15: *Planos paralelos separados a la distancia h respecto del plano de referencia sometidos a un gradiente de temperatura constante dT/dz en la dirección z.*

Las expresiones equivalentes a las Ec. 17.17a, 17.17b y 17.17c para este proceso toman ahora la forma

$$J_{\downarrow} = \left(C_V^* T_0 + C_V^* < \lambda > \frac{dT}{dz} \right) \int_0^{\infty} dN(v_z)_{\downarrow} = \left(C_V^* T_0 + C_V^* < \lambda > \frac{dT}{dz} \right) \int_0^{\infty} \tilde{n}\, v_z\, f(v_z)\, dv_z \qquad \textbf{17.27a}$$

$$J_{\downarrow} = \left(C_V^* T_0 - C_V^* < \lambda > \frac{dT}{dz} \right) \int_0^{\infty} dN(v_z)_{\downarrow} = \left(C_V^* T_0 - C_V^* < \lambda > \frac{dT}{dz} \right) \int_0^{\infty} \tilde{n}\, v_z\, f(v_z)\, dv_z \qquad \textbf{17.27b}$$

El flujo neto se obtiene restando la Ec. 17.27a a la Ec. 17.27b, respetando que el flujo y el gradiente son opuestos. Así

$$J = -\left[2\, \tilde{n}\, C_V^* < \lambda > \int_0^{\infty} v_z\, f(v_z)\, dv_z \right] \frac{dT}{dz} = -\frac{1}{2}\, \tilde{n}\, C_V^* < \lambda >< v > \frac{dT}{dz} \qquad \textbf{17.28}$$

La comparación de esta expresión con la ley de Fourier en una dirección (ver Tabla 2), conduce a la siguiente ecuación para el coeficiente de conductibilidad térmico:

$$\kappa_T = \frac{1}{2}\, \tilde{n}\, C_V^* < \lambda >< v > \qquad \textbf{17.29}$$

Sustituyendo <λ> por su expresión

$$\kappa_T = \frac{1}{2\sqrt{2}}\, \frac{C_V^* < v >}{\pi d^2} \qquad \textbf{17.30}$$

Las unidades de la conductividad térmica son vatios por metro por kelvin ($W.m^{-1}.K^{-1}$) o $J.m^{-1}K^{-1}s^{-1}$.

La comparación de estas ecuaciones con las obtenidas para el coeficiente de viscosidad, permite observar que existe una estrecha correlación entre ellas. En efecto, dividiendo la Ec. 17.30 por la Ec. 17.20, se obtiene

$$\kappa_T = \frac{C_V^* \eta}{m} \quad \Rightarrow \quad \frac{\kappa_T}{\eta} = \frac{C_V^*}{m} = \frac{N_0 C_V^*}{N_0 m} = \frac{C_V}{M} \qquad \textbf{17.31}$$

La Ec. 17.31 indica que la dependencia de κ_T con la temperatura y la presión debería se similar a la observada para la viscosidad.

Sin embargo, la dependencia con la temperatura es un poco más compleja, pues C_V experimental también depende de ella, pero el peso más importante es el descrito para η.

De manera similar a la viscosidad, κ_T es función de la presión. A presiones menores que 1 torr, en la región denominada "dominio de Knudsen", donde el camino libre medio es mayor que las dimensiones del equipo, se observa que esta propiedad es proporcional a la presión. Esta dependencia prácticamente lineal a bajas presiones es base para la construcción de manómetros de alto vacío. El equipo más conocido es el llamado manómetro de Pirani que no será objeto de análisis particular.

En general, y hasta 10 atm se observa que κ_T se incrementa cerca del 1% por atm, cambio que puede considerarse pequeño. De acuerdo con la Ec. 17.30, κ_T debería ser independiente de la presión. Estos comportamientos ponen en evidencia que esta propiedad es más compleja de tratar que la viscosidad, tal como se discute en los siguientes párrafos.

Reagrupando los términos en la Ec. 17.31, puede hallarse una relación que permite verificar la validez del modelo desarrollado.

$$\frac{\kappa_T M}{\eta C_V} = 1 \qquad \textbf{17.32}$$

En la Tabla 17.9 se presentan resultados experimentales que permiten verificar la validez de la Ec. 17.32.

TABLA 17.9: *Las magnitudes κ_T y η se han medido a ℃ y 1 atm*

Sustancia	κ_T/J.m^{-1}.s^{-1}K^{-1}	M/kg.mol^{-1}	$10^6\eta$/N.s.m^{-2}	C_V/J.mol^{-1}.K^{-1}	κ_T M/η C_V
GASES MONOATÓMICOS					
He	0,141	4,003	18,06	12,5	2,43
Ne	0,0464	20,18	29,7	12,7	2,48
Ar	0,163	39,95	21,3	12,5	2,45
GASES DIATÓMICOS					
H_2	0,168	2,016	8,41	20,1	2,00
N_2	0,241	28,02	16,6	20,9	1,95
O_2	0,245	32,00	19,2	21,0	1,94
Aire	0,241	29,00	17,2	20,9	1,94
GASES POLIATÓMICOS GENERALES					
CO_2	0,145	44,01	13,7	28,8	1,62
NH_3	0,218	17,03	9,2	27,6	1,46
CH_4	0,305	16,03	10,3	27,4	1,73

La Tabla 17.9 nos muestra que la Ec. 17.32 no describe el comportamiento experimental.

Sin embargo se observa que existen tendencias en la relación de las magnitudes incluidas en la Ec. 17.32 que permiten agrupar los resultados en gases monoatómicos, diatómicos, y de mayor complejidad molecular. La tendencia en que se ve en la última columna de la Tabla 17.8 indica que a mayor número de grados de libertad la relación tiende a disminuir.

Puede apreciarse que en el comportamiento de esta propiedad tendrá mucha importancia la presencia de movimientos internos (rotación y vibración), y permite intuir que si la energía se distribuye en estos tipos de movimientos, en lugar de la traslación, se modificará la eficiencia de este movimiento en el proceso de transferencia de energía. Por otro lado, el valor cercano a 5/2 observado en los gases monoatómicos, en los cuales el único tipo de movimiento es el de traslación, indica que no todas las moléculas son eficientes en el proceso de transferencia de energía térmica. En este aspecto, la relación entre la energía de interacción atractiva y la energía térmica debe tener un papel significativo.

Eucken estudió este problema y su análisis se presenta a continuación. Este análisis es muy intuitivo pero da una explicación adecuada al efecto de la distribución de la energía entre la traslación, rotación y vibración y a su efecto en la eficiencia de la transferencia de energía térmica.

Las moléculas monoatómicas que tienen mayores energías (velocidades) serán más eficientes en la transferencia de calor, pues en el mismo intervalo de tiempo pueden recorrer distancias mayores sin experimentar colisiones. En consecuencia, una molécula que colisione contra una placa a una temperatura mayor que otra dada entre las cuales se encuentra el gas, podrá alcanzar la segunda placa y transferirle una fracción de su energía sin chocar en el camino, comparadas con las moléculas que poseen energías térmicas promedios.

Las colisiones entre moléculas con grados de libertad internos dejan de ser elásticos y en estos choques puede existir una distribución de energía que depende de la accesibilidad de estados energéticos de rotación y vibración en cada molécula.

17.5.1 Ecuación de Eucken

A. Eucken (Alemania, 1884-1950) estudió el problema de la dependencia κ_T con la temperatura. En 1911 analizó sobre bases intuitivas la posibilidad de distribuir la energía de una molécula entre distintos grados de libertad. En su estudio tuvo en cuenta que para gases monatómicos, $\frac{\kappa_T\, M}{\eta\, C_V} = \frac{5}{2}$. En base a estos comportamientos planteó que el valor de C_V en la ecuación de κ_T debía reemplazarse por una capacidad calorífica efectiva, es decir, $\kappa_T = \frac{\eta\, C_{V,efectiva}}{M}$.

Esta capacidad calorífica efectiva está relacionada con la capacidad calorífica experimental como:

$$C_{V,efectiva} = \alpha .\ C_V \qquad \textbf{17.33}$$

De modo que ahora, la Ec. 17.32 debería rescribirse como

$$\frac{\kappa_T\, M}{\eta\, C_V} = \alpha \qquad \textbf{17.34}$$

En esta ecuación, α es el parámetro de Eucken. Las siguientes consideraciones permiten obtener una expresión para el parámetro α.
La capacidad calorífica molar es el resultado de dos grandes contribuciones, la debida la energía cinética de traslación y la que se origina en movimientos internos. Así, la capacidad calorífica se puede escribir como $C_V = C_{Vt} + C_{V,int}$.

Asimismo, si se considera que C_P-$C_V \approx R$, igualdad que es estrictamente válida para un gas ideal y para un gas de esferas duras no atractivas. Recordando que $\gamma = C_P/C_V$, es posible despejar la contribución debida a los movimientos internos $C_{V,int}$. Luego

$$C_{V,\text{int}} = \frac{5-3\gamma}{2(\gamma-1)}R$$

La capacidad calorífica efectiva $C_{V,efectiva}$ puede escribirse considerando que la contribución traslacional está pesada por el factor 5/2 característico de los gases monoatómicos, es decir

$$C_{V,efectiva} = 2{,}5.C_{Vt} + f_{int}.C_{V,int}$$

Donde el coeficiente f_{int} tiene en cuenta el peso asociado con la contribución de los movimientos internos a $C_{V,efectiva}$. Eucken propuso que f_{int} =1. Bajo esta consideración

$$\alpha = \tfrac{1}{4}\,[9.\gamma - 5] \qquad \textbf{17.35}$$

Una estimación sencilla de los valores del parámetro de Eucken para gases mono- y poliatómicos (considerando en este último caso las contribuciones traslacionales y rotacionales), puede obtenerse del principio de equipartición de la energía. Así, para moléculas monoatómicas, diatómicas y triatómicas, los valores de α valen respectivamente 2,5; 1,9 y 1,75 que son comparables en los dos últimos casos a los experimentales. En la Tabla 17.10 se muestran valores calculados a partir de las capacidades caloríficas experimentales o del valor γ de para distintos gases.

Tabla 17.10: *Valores experimentales del parámetro de Eucken a 25°C*

sustancia	He	Ar	H_2	O_2	CO	CO_2	N_2O	C_2H_4
α	2,44	2,44	1,90	1,90	1,91	1,72	1,73	1,55

La concordancia entre los valores experimentales obtenidos de las medidas de los coeficientes κ_T y η por un lado y los calculados con la ecuación 90 es satisfactoria.

Un parámetro adimensional de importancia en estimación de κ_T es el número de Prandlt, definido como $P_r = \eta\ C_P\ /\kappa_T\ M$. Este número está emparentado con el parámetro de Eucken a través de la relación $P_r = \gamma/\alpha$. Se emplea en muchos problemas de interés tecnológicos relacionados con la transferencia de calor.

Finalmente en la Tabla 17.11 se presentan valores experimentales de κ_T para distintos gases a diferentes temperaturas. En la Fig. 17.16a, 17.16b y 17.16c se muestran las dependencias experimentales para κ_T para CO_2 y Kr.

Tabla 17.11: *Dependencia con la temperatura de κ_T. Los valores se expresan en $cal.cm^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$*

He		CO_2		C_6H_6		CH_3COCH_3	
T/K	$10^6\kappa_T$	T/K	$10^6\kappa_T$	T/K	$10^6\kappa_T$	T/K	$10^6\kappa_T$
90,2	165,5	200	227	353	348	273	228
194,7	270,6	300	398	737	394	300	272
273,2	340,6	473	677	393	441	340	348
373,2	416,5	598	904	433	540	380	428
579,1	550,4	1273	1950			420	514
						460	600

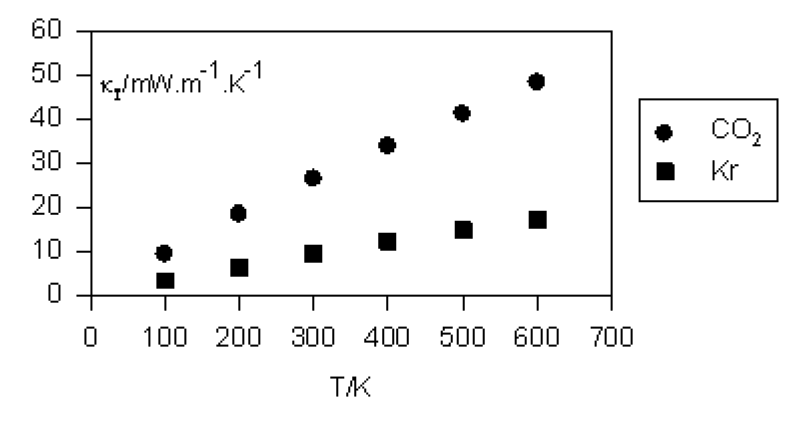


Fig. 17.16a: *Comportamiento de la conductibilidad térmica para dos gases sencillos.*

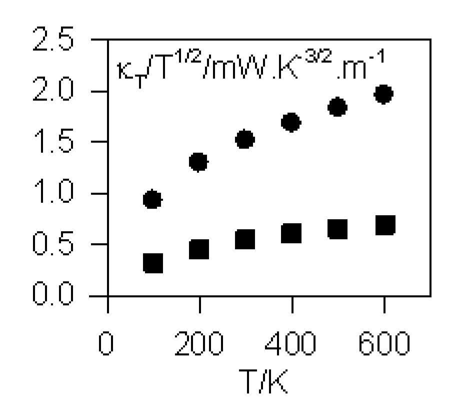


Fig. 17.16b: *Dependencia de κT/T1/2 vs. T*

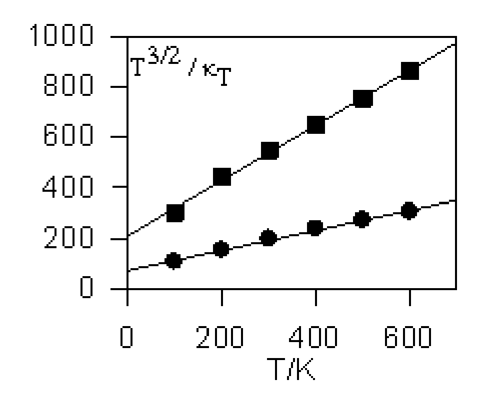


Fig. 17.16c: *Comportamiento de la conductibilidad térmica considerando la corrección de Sutherland.*

El ajuste $\frac{T^{3/2}}{\kappa_T}\ vs\ T$ presenta una dependencia aceptablemente lineal del tipo $\frac{T^{3/2}}{\kappa_T} = a + b \cdot T$. Los parámetros de esta dependencia para estos gases son los siguientes:

CO_2, $\frac{T^{3/2}}{\kappa_T} = 73{,}39 + 0{,}3962 \cdot T; \quad r^2 = 0{,}9956$

Kr, $\frac{T^{3/2}}{\kappa_T} = 210{,}26 + 1{,}0932 \cdot T; \quad r^2 = 0{,}9973$

El comportamiento muestra un adecuado paralelismo entre κ_T y η en estos sistemas, como se espera de la Ec. 17.34. La dependencia no es estricta pues C_V también depende de la temperatura.

17.6 Difusión. Aspectos fenomenológicos

La difusión es la propiedad asociada con la transferencia de materia. Su tratamiento es más complejo que el de las otras propiedades analizadas previamente.

La difusión es consecuencia de un movimiento desordenado que realizan las moléculas, y el coeficiente de difusión D es la magnitud asociada a las leyes macroscópicas de Fick. Este coeficiente puede medirse cuando se establece en el sistema un gradiente de presión o de concentración.

Es necesario discutir algunos aspectos generales relacionados con este

fenómeno como etapa previa al análisis de este fenómeno en gases.

Considere el perfil de concentración que se presenta en la dirección x, tal como se muestra en la Fig. 17.17. Entre dos regiones contiguas, existe en la dirección decreciente de concentración, un **transporte neto** de moléculas a través del área transversal a ese desplazamiento.

El **flujo neto $J_D = \partial N/dA.dt = -D.\partial c/\partial z$** expresa el número de moléculas que atraviesan la unidad de área en la unidad de tiempo. Esta es la primera ley de Fick, y c representa el número de moléculas por unidad de volumen (concentración de moléculas a la distancia z de un origen dado). Del análisis de dimensiones de esta ley, muestra que coeficiente de difusión tiene unidades de $m^2.s^{-1}$ (o $cm^2.s^{-1}$).

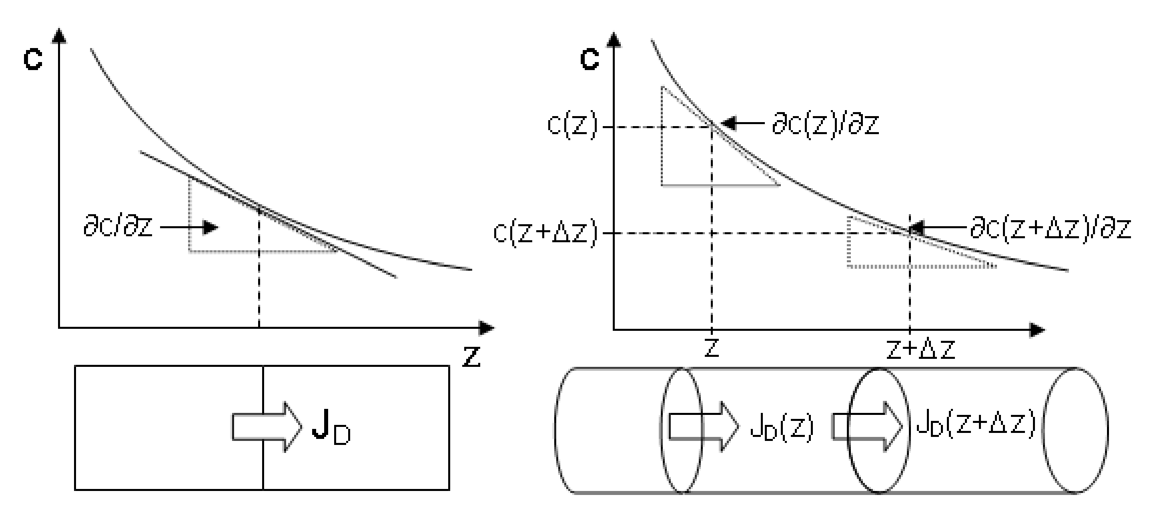


Fig. 17.17: Perfil de la concentración de una especie al tiempo t.

Fig. 17.18: Variación de la concentración como consecuencia del flujo de moléculas que ingresan y salen en un elemento de volumen al tiempo t.

En la Fig. 17.18 se muestra qué ocurre en un elemento de volumen ΔV limitado entre z y z + Δz y de sección transversal A. En general, el proceso de difusión tiende a llevar al sistema a una situación donde la concentración de moléculas sea uniforme. Como consecuencia del número de moléculas que ingresan desde la izquierda a ese elemento de volumen y de las que egresan hacia las regiones en la derecha del mismo, el perfil del gradiente cambia en el tiempo y la concentración en el elemento de volumen ΔV se modifica a medida que las partículas difunden.

Es posible establecer una relación que vincule el cambio de concentración en el tiempo considerando el balance entre el número neto de moléculas por unidad de tiempo que ingresan y salen del elemento de volumen $\Delta V = A.\Delta z$ por difusión:

- ✓ **ingresan** al elemento de volumen de referencia por unidad de tiempo

$$J_D(z).A = \frac{dN(z)}{dt} = +D\frac{\partial c(z)}{\partial t}.A \qquad \textbf{17.36a}$$

- ✓ **salen** de dicho elemento de volumen

$$J_D(z+\Delta z) = \frac{dN(z+\Delta z)}{dt} = -D\frac{\partial c(z+\Delta z)}{\partial t}.A \qquad \textbf{17.36b}$$

El balance para el cambio del número de moléculas en el intervalo de tiempo dt es la suma algebraica entre las que ingresan y salen:

$$-[J_D(z+\Delta z) - J_D(z)]A \qquad \textbf{17.36c}$$

Si $\Delta z/z \ll 1$, $J_D(z+\Delta z)$ puede desarrollare como una serie de Taylor en el entorno de z

$$J_D(z+\Delta z) = J_D(z) + \frac{\partial J_D(z)}{\partial z}\Delta z + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 J_D(z)}{\partial z^2}(\Delta z) + \ldots \qquad \textbf{17.36d}$$

Como $N(z) = c(z)\Delta V = c(z).A.\Delta z$, la variación de la concentración en el elemento de volumen en la unidad de tiempo debe satisfacer

$$A.\Delta z\frac{\partial c(z)}{\partial t} = -[J_D(z+\Delta z) - J_D(z)]A = \left[\frac{\partial J_D(z)}{\partial z} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 J_D(z)}{\partial z^2}(\Delta z) + \ldots\right]A.\Delta z \qquad \textbf{17.36e}$$

Reordenado esta ecuación y tomando el límite para $\Delta z \to 0$, $\frac{\partial c(z)}{\partial t} = -\frac{\partial J_D(z)}{\partial z}$

$$\frac{\partial c(z)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(z)}{\partial z^2} \qquad \textbf{17.37}$$

Esta es la expresión de la segunda ley de Fick. En función del número de partículas, una expresión equivalente para esta ley es la siguiente:

$$\frac{\partial N(z)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N(z)}{\partial z^2} \qquad \textbf{17.38}$$

La integración de estas leyes depende de las condiciones de contorno. Para un problema de simetría cilíndrica, admitiendo que al tiempo t = 0 todas las partículas que *deben difundir en un medio de densidad uniforme* (dada por la

suma de las partículas en estudio y el medio soporte por unidad de volumen), se encuentran en un extremo de un cilindro de sección A. La evolución del número de partículas como función de la distancia, considerando que a t = 0 hay N partículas en la base, cumple con la Ec. 17.39 (En general corresponde a un pulso de concentración a t = 0, donde se genera un film de espesor infinitesimal en una de las paredes como se esquematiza en la Fig. 17.19a):

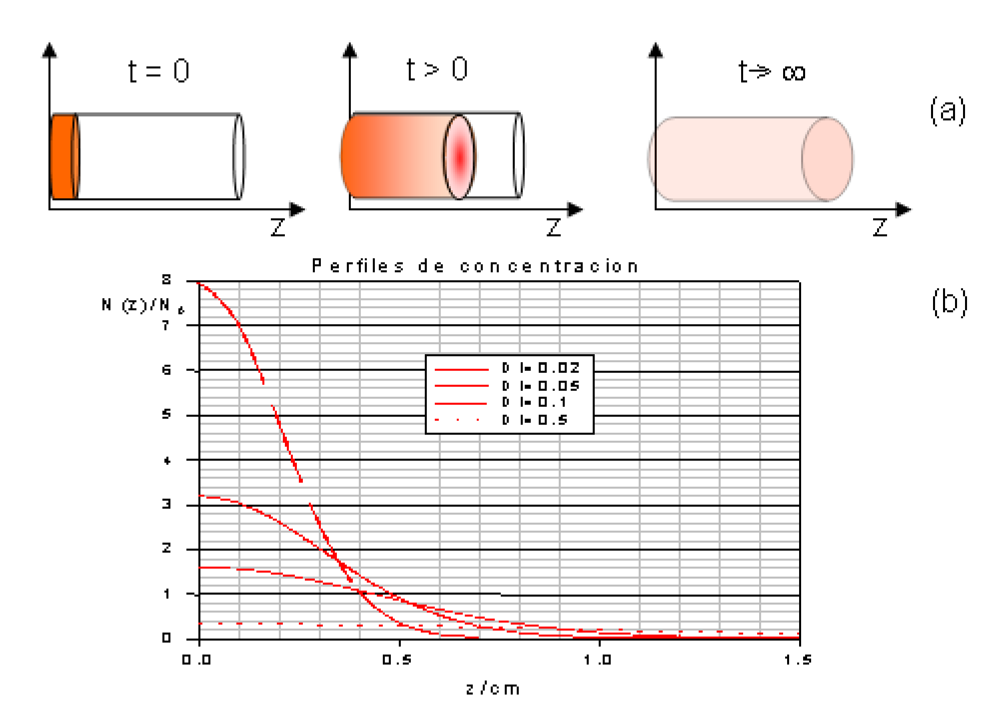


Fig. 17.19: *Perfil generalizado de concentración a distintos tiempos correspondiente al ejemplo planteado. Así, para D·t = 0,02 cm^2, si se conoce D, entonces t = 0,02/D.*

En la Fig. 17.19b se presenta el comportamiento de N(z)/N como función de z, para un sistema de simetría cilíndrica de área unitaria construido sobre la base de la Ec. 17.39.

$$N(z) = \frac{N}{A}\sqrt{\frac{1}{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \qquad \textbf{17.39}$$

En la Fig. 17.20, se representa como debe variar en el tiempo el perfil de concentración en un sistema, si en una región intermedia (por ejemplo a la mitad del recipiente se genera un pulso de concentración de la especie cuya difusión desea estudiarse).

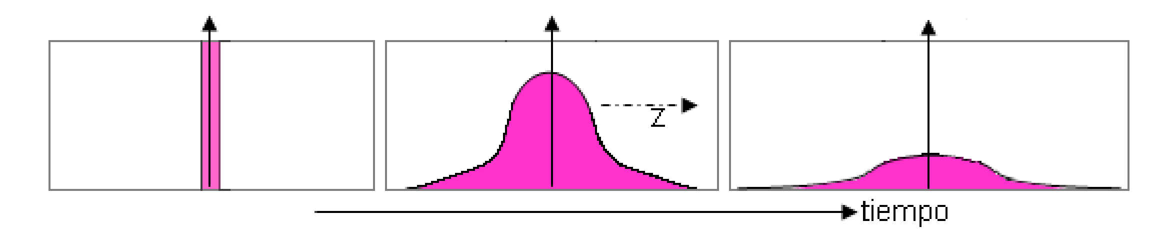


Fig. 17.20: *Cambio de la concentración en el tiempo como consecuencia del desplazamiento aleatorio de las moléculas descriptas por la función exp[-z^2/4Dt] en la Ec. 17.39.*

7.6.1 Tipo de difusión. Medida del coeficiente de difusión

Existen dos tipos de procesos generales de difusión:

- ✓ ***Autodifusión,*** que se define como la difusión del mismo tipo de moléculas A entre moléculas idénticas (D_{AA})
- ✓ ***Difusión mutua***, que se define como la difusión de un tipo de moléculas (A) en el seno de otro tipo de moléculas (B), es decir D_{AB}.

La medida de estos coeficientes puede realizarse por distintos métodos.

- ✓ *Empleando radioisótopos como marcadores*: Este caso es en general una situación muy particular de difusión mutua, pero donde la naturaleza química de las especies involucradas es la misma, difiriendo en sus propiedades físicas. Un radioisótopo es inestable y se descompone con emisión de partículas nucleares (alfa o electrones) o por emisión de radiación penetrante (gama, de muy baja longitud de onda). Se prepara el sistema tratando que la especie radioactiva (A*) quede inicialmente separada de la especie estable (A). La concentración debe ser constante durante el experimento, de manera que la difusión de A* en A y viceversa no involucre modificación de la concentración analítica total de la sustancia. El fenómeno de difusión genera un perfil de concentración que se monitorea como función de la distancia y el coeficiente de difusión se evalúa recurriendo a las leyes de Fick. El coeficiente que se evalúa es un coeficiente aparente de autodifusión (D_{A^*A}), y como las propiedades físicas no son iguales, debe esperarse que no corresponda exactamente al coeficiente de autodifusión D_{AA}. En general, se evalúa D_{A^*A} para distintas concentraciones del radioisótopo y se define como coeficiente de autodifusión experimental al resultado de la extrapolación de los valores

medidos para D_{A*A} según la Ec. 17.40,

$$D_{AA} = \frac{lím}{A* \to 0} D_{A*A} \qquad \mathbf{17.40}$$

- ✓ *Empleando la técnica de resonancia magnética nuclear de pulso*, trabajando con una secuencia de pulso de radio frecuencia 90°- τ-180° y se mide el eco de la señal a un tiempo 2τ en presencia de un gradiente de campo eléctrico perpendicular al campo externo entre los electroimanes. Con la magnetización **M** en equilibrio, generada por la presencia del campo eléctrico $\mathbf{B_0}$, se aplica un pulso de radio frecuencia (rf) durante un tiempo que fuerza a la reorientación de **M** en una dirección perpendicular al vector $\mathbf{B_0}$. Finalizado el pulso, la magnetización inicia un movimiento de precesión en el campo, tiende a restablecerse en la dirección del campo $\mathbf{B_0}$ y a desaparecer cualquier contribución en el plano perpendicular a este campo. El tiempo que tarda la magnetización en regenerarse es conocido como el tiempo de relajación longitudinal (T_1), mientras que el tiempo que se requiere para que las contribuciones a la magnetización perpendiculares a B_0 se conoce como tiempo de relajación transversal ($T_2 < T_1$) y este tiempo está estrechamente asociado con los procesos de difusión en estudio. Si después de un tiempo τ normalmente menor que el tiempo de relajación T_1, se aplica un segundo pulso de rf, pero que invierta la magnetización 180° respecto de la dirección de equilibrio, nuevamente se observa que ésta precesiona en el campo externo, y como consecuencia de la dinámica de los procesos físicos asociados, se registra una nueva señal conocida como eco que se observa al tiempo 2τ, todo esto en presencia de un gradiente de campo eléctrico que determina acoplamientos diferentes de los espines nucleares en la dirección del gradiente. Midiendo el eco de la señal de resonancia como función del gradiente (se omite el tratamiento), se observa un comportamiento que contiene como información el coeficiente de difusión mutua o el de autodifusión. La sustitución isotópica tanto en la molécula de interés por núcleos y de la sustancia soporte, que no presentan resonancia nuclear a la frecuencia de trabajo permite obtener información muy precisa de esta propiedad en soluciones de electrolitos y no electrolitos.

17.7 Difusión en gases

El coeficiente de difusión D de los gases depende tanto de la presión como de la temperatura.

A temperatura constante se observa que este comportamiento tiene dos regímenes diferentes

✓ a bajas presiones, $D \propto 1/\delta$, donde δ representa la densidad del gas

✓ a altas presiones, $D \propto 1/\delta^n$, con $n > 1$

A presión constante se observan las siguientes tendencias frente al cambio de temperatura

✓ D tiene un comportamiento paralelo al coeficiente de viscosidad η

✓ En general, por su dependencia con la densidad, $D \propto T^m$, con $2/3 < m < 2$

En la Tabla 17.12 se listan valores del coeficiente de difusión mutua de un gas A en otro B, D_{AB}, a 0℃:

Tabla 17.12: *Coeficientes de difusión mutua a 0℃ y 1 atm*

Gas A	Gas B	$D/m^2.s^{-1}$
H_2	O_2	0,677
O_2	N_2	0,171
O_2	H_2	0,722
C_2H_5OH	CO_2	0,068

En la Tabla 17.13 se listan valores de coeficientes de autodifusión de gases simples a distintas temperaturas

Tabla 17.13: *Coeficientes de autodifusión de gases a distintas temperaturas y 1 atm*

Sustancia							
Ne		N_2		CO_2		O_2	
T/K	$D/cm^2.s^{-1}$	T/K	$D/cm^2.s^{-1}$	T/K	$D/cm^2.s^{-1}$	T/K	$D/cm^2.s^{-1}$
353,2	0,703	353,2	0,287	362,6	0,164	353,2	0,301
273,2	0,456	273,2	0,178	312,8	0,124	273,2	0,181
77,7	0,049	77,7	0,017	194,8	0,052	77,7	0,015

Como se verá más adelante, el coeficiente de difusión de los gases es varios órdenes de magnitud superiores a los que se observan en la fase líquida (donde,

en general, el coeficiente de difusión oscila entre $5x10^{-6}$ a $5x10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$) debido a la diferente estructura de las fases gaseosa y líquida.

17.7.1 Tratamiento simplificado de la difusión

Las dificultades que se observan en el tratamiento de la viscosidad y la conductibilidad térmica en fase gaseosa no están ausentes en el análisis de la difusión. Un tratamiento simplificado, pero cuestionable por su exactitud se presentará en esta sección y luego se delineará el que fuera desarrollado por O. Meyer.

En este análisis se considerará que la densidad de moléculas que difunden en estado estacionario a través de un elemento de área en la unidad de tiempo debe tener en cuenta el flujo de moléculas que provienen de planos superiores $J_{\downarrow}$ y $J_{\uparrow}$ y que alcanzan el plano de referencia a la altura z_o. Como la presión debe ser constante, se deberá tener en cuenta la presencia de un segundo gas, de manera que la densidad neta (de aquéllas cuya difusión se analiza y la del segundo gas) sea constante. Luego

$$J_{\downarrow} = \int_0^{\infty} \left(\tilde{n}_0 + <\lambda> \frac{d\tilde{n}(z)}{dz} \right) v_z\, f(v_z)\, dv_z \qquad \textbf{17.41a}$$

$$J_{\uparrow} = \int_0^{\infty} \left(\tilde{n}_0 - <\lambda> \frac{d\tilde{n}(z)}{dz} \right) v_z\, f(v_z)\, dv_z \qquad \textbf{17.41b}$$

El flujo neto será

$$J_D = J_{\uparrow} - J_{\downarrow} = -\frac{1}{2} <\lambda><v> \frac{d\tilde{n}}{dz} \qquad \textbf{17.42}$$

Este tratamiento simplificado predice para el coeficiente de difusión D la siguiente expresión:

$$D = \frac{1}{2} <\lambda><v> = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{<c>}{\pi d^2 \tilde{n}} \qquad \textbf{17.43}$$

La Ec. 17.43 permite establecer una correlación entre D, η y la densidad del gas (δ), introduciendo en ella la Ec. 17.19.

$$\kappa_T = \frac{\eta}{m.\tilde{n}} = \frac{\eta}{\delta} \qquad \textbf{17.44}$$

Obsérvese que esta relación muestra que el coeficiente de viscosidad calculado satisface:

- ✓ $D \propto ñ^{-1}$. Esta dependencia se verifica experimentalmente a bajas presiones;
- ✓ $D = \eta/(m.ñ) = \eta/\delta$. Luego, a presión constante, el comportamiento general es paralelo al observado para la viscosidad, pero como $\delta = P.N_o/MRT = P/mRT$ resulta la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, a presión constante, debería cumplirse que $D \propto \eta.T$

Entonces

- ✓ a bajas temperaturas, $D \propto T^{5/2}$
- ✓ a altas temperaturas, $D \propto T^{3/2}$

El comportamiento experimental muestra que $D \propto T^m$ con $0,67 < m < 2$, y el valor que predice la teoría cinética a presión constante muestra que este exponente debería hallarse entre 1,5 y 2,5.

Como $D = \eta/\delta$, resulta

$$\frac{\kappa_T \delta}{\eta} = 1 \qquad \textbf{17.45}$$

Este resultado se aparta de los valores experimentales, y un ajuste que mejor describe esta correlación entre estas magnitudes se debe a O. Meyer (1834-1909), quien ha mostrado que la Ec. 17.45 debería reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{\kappa_T \delta}{\eta} = 1,333 \qquad \textbf{17.46}$$

17.7.2 Difusión térmica e irreversibilidad termodinámica

Considere dos compartimientos separados por un capilar, el cual puede ser aislado térmicamente de ambos recipientes.

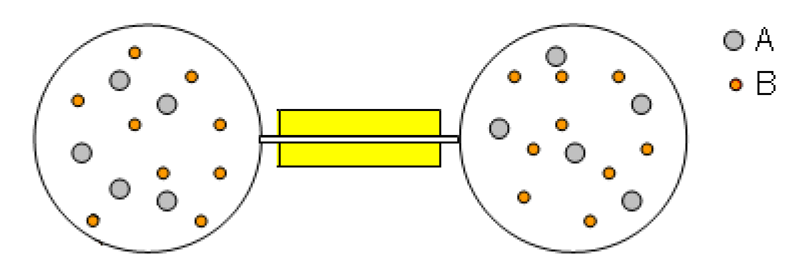


Fig. 17.21a: *Distribución de equilibrio. La temperatura es la misma en ambos balones.*

Inicialmente, el sistema se encuentra lleno con una mezcla de dos gases, A y B, cuyas masas molares M_A y M_B difieren entre sí, pero la densidad de partículas es la misma en ambos compartimientos que se encuentran a la misma temperatura y presión. Admita $M_A > M_B$. En equilibrio, tanto los flujos térmicos como el de moléculas son nulos.

Ahora uno de los recipientes se coloca en un baño a una temperatura T_1 y el otro a una temperatura T_2, y se mantienen estas temperaturas durante todo el tiempo que dure el experimento. Como resultado de esta diferencia de temperatura, se generan en el sistema flujos que tienden a llevar al mismo al equilibrio. La teoría cinética predice que las moléculas de mayor masa se tienden a difundir en la dirección decreciente de temperatura y viceversa.

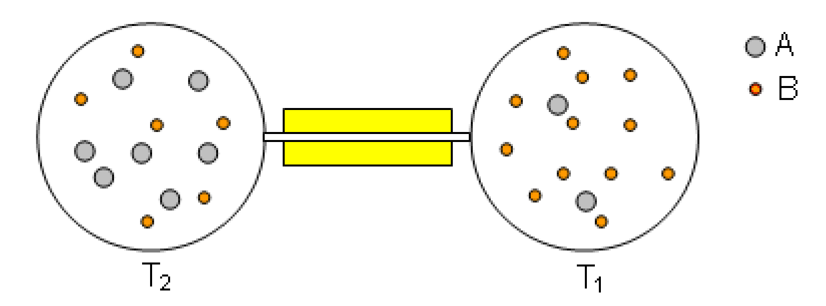


Fig. 17.22b: *Redistribución de las moléculas al modificar la temperatura de cada balón.*

Este comportamiento merece un comentario. Si inicialmente se cuenta con una mezcla equimolecular de H_2 y CO_2, y se programa un experimento donde uno de los recipientes se calienta a 230℃ y el otro se mantiene a 10℃, las composiciones finales respectivas en volumen por cien que se determinan en dicho experimento son 44,9% y 55,1% en el recipiente caliente y de 41,3% y 58,7 % en el de menor temperatura. Existe un límite a la extensión de la desigualdad en la composición, debido a que la difusión actúa en sentido opuesto y tiende a restablecer la composición de equilibrio.

Este experimento presenta interés desde la óptica de la termodinámica de los procesos irreversibles. El segundo principio introduce la entropía. Los procesos que tienen lugar en un sistema pueden o no generar entropía dependiendo que éstos sean reversibles o irreversibles, respectivamente. Entre el sistema y su entorno existe un flujo de entropía. Si no hay generación de entropía, el

aumento de entropía del universo es cero, pero es mayor que cero si tiene lugar una transformación irreversible. Todos los fenómenos de transporte entran en esta segunda categoría y por lo tanto, ocurren con la consiguiente generación de entropía en el sistema.

La irreversibilidad se asocia siempre con disipación de energía, y el aumento del desorden en los sistemas y en el universo. Sin embargo, I. Prigogine, plantea que la producción de entropía contiene dos contribuciones siempre asociadas, una que tiende a incrementar el desorden y otra que tiende a crear orden.

Considere el ejemplo de esta sección. Si se hubiese colocado H_2 en un compartimiento y CO_2 en el otro a la misma temperatura, existiría una dirección de cambio que lleva a una distribución uniforme de moléculas. Cuando se establece el gradiente térmico entre los recintos, se crea una disipación y un aumento de entropía, pero también el fenómeno opuesto: una separación parcial de moléculas, que implica un "incremento" del orden parcial en cada recinto.

Este ejemplo pone de manifiesto que "orden y desorden" aparecen simultáneamente. Prigogine plantea la necesidad de revisar el concepto de *"orden asociado con el de equilibrio"* (cristales) y el concepto de *"desorden con no equilibrio*" (flujos, turbulencias, etc).

Las turbulencias, constituyen fenómenos altamente estructurados, en el que las moléculas realizan movimiento extremadamente coherente.

Un fenómeno interesante puede observarse cuando se calienta un líquido por su parte inferior. El calentamiento se manifiesta en la generación de vórtices, que son fenómenos coherentes que transmiten calor de manera más eficaz que la simple conducción térmica. Este fenómeno, conocido como inestabilidad de Bernard, conduce a la formación de nuevas estructuras pero en condiciones de no equilibrio. Este tipo de estructuras se las denomina disipativas y se observan en todo fenómeno irreversible.

17.8 Fenómenos de transporte en fase líquida

En las secciones previas se prestó atención a la descripción de fenómenos de transporte en fase gaseosa.

En los líquidos, los fenómenos de transporte están sujetos a la estructura de los líquidos que determina dependencias experimentales observadas con la temperatura y la presión.

17.8.1 Viscosidad de líquidos

Es un hecho experimental que la viscosidad de los líquidos es mayor que la observada en gases. A la temperatura de ebullición normal, la viscosidad del benceno líquido es aproximadamente 36 veces mayor que la del vapor, y a temperaturas menores, esta diferencia se incrementa. En general, en un lenguaje más coloquial, resulta de interés hablar de la *fluidez* de un líquido, que se define como la inversa de la viscosidad.

La viscosidad de los líquidos depende tanto de la temperatura como de la presión.

17.8.2 Dependencia de la viscosidad con la temperatura

La viscosidad de los líquidos disminuye con el aumento de la temperatura, siendo éste el aspecto que distingue a líquidos de gases (al menos a presiones menores que 30 atm en los gases).

En la Tabla 17.14 se muestran resultados experimentales medidos para esta propiedad a 1 atm de presión para Hg y CCl_4.

Tabla 17.14: Dependencia del coeficiente de viscosidad (en centipoise) con la temperatura

Hg	t/℃	0	40	80	120	160	200	240	280	320
	η/cp	1,685	1,453	1,303	1,189	1,101	1,036	0,985	0,948	0,913
CCl_4	t/℃	0	10	20	30	40	50	60	70	
	η/cp	1,35	1,14	0,975	0,850	0,751	0,67	0,602	0,539	

El comportamiento experimental indica que la dependencia de la viscosidad de líquidos con la temperatura es adecuadamente representada por una ecuación exponencial de la forma



$$\eta = A \cdot e^{B/RT} \qquad \textbf{17.47}$$

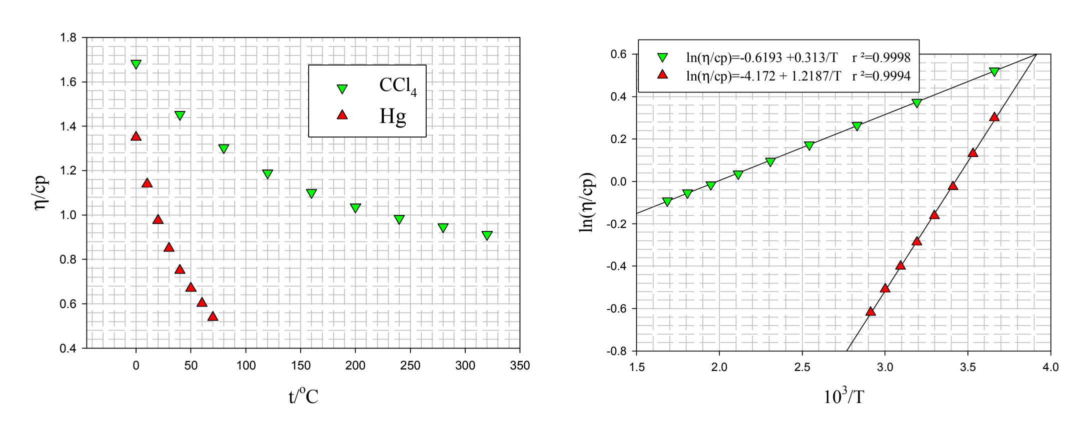


Fig. 17.23: *Comportamiento del coeficiente de viscosidad de líquidos como función de la temperatura.*

La dependencia logarítmica se muestra en la Fig. 17.23. La Ec. 17.47 es conocida como de Arrhenius-Guzmán (J. de Guzmán, 1913). También se la conoce como ecuación de Andrade (E.N. da Andrade, 1930). En la Tabla 17.15 se listan valores de los parámetros A y B de esta ecuación.

Tabla 17.15: *Parámetros de la ecuación de Arrhenius-Guzmán para distintos líquidos*

Sustancia	η_{298}/cp	A/cp	B/kJ.mol^{-1}
Hg	1,528	0,541	2.6
Cl_2	0,340	0,776	3.7
CCl_4	0,921	0,0166	9,937 ± 0,021
CH_3OH	0,556	0,00865	10,3 ± 0,2
C_6H_6	0,606	0,00492	11,9 ± 1

Aunque existen variantes de la ecuación de Arrhenius-Guzmán, no serán consideradas en estas notas.

El comportamiento de la viscosidad de un líquido con la temperatura es característico de aquellos procesos donde existe un requerimiento energético. En este caso, este requisito está asociado a la facilidad (medida por la fluidez) del desplazamiento molecular de una región, donde la molécula está constreñida por sus próximas vecinas (*caja o jaula de moléculas*) a un hueco cercano en el seno del fluido. Como las moléculas están sometidas a

interacciones y entre ellas existen colisiones, no cualquier molécula puede desplazarse desde una *jaula* al *hueco* más cercano. Si hay una restricción energética, este proceso solo será posible si la energía que tiene la molécula que debe salir de su "*jaula*" es superior a cierto valor, que se asociará con la *energía de activación del proceso difusional*. En equilibrio, la energía potencial de la molécula *antes* y *después* del desplazamiento es exactamente la misma. Este comportamiento se esquematiza en la Fig. 17.24.

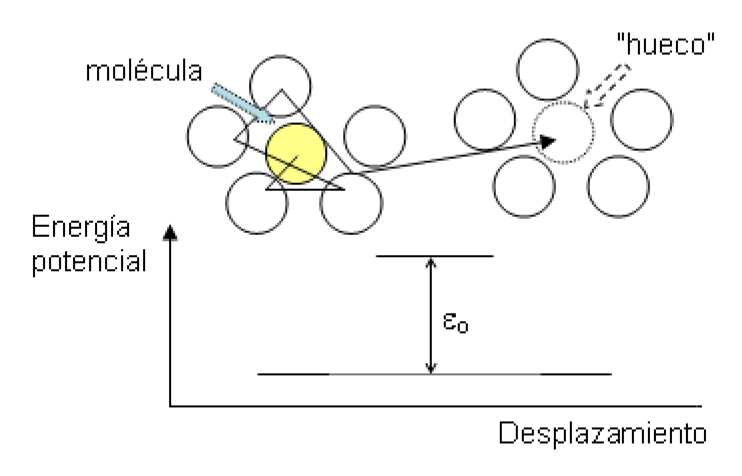


Fig. 17.24: *Cambio de la energía potencial que experimenta una molécula al desplazarse de una "jaula" a una región o hueco vecino en un fluido en reposo.*

17.8.3 Tratamiento simplificado de la viscosidad de líquidos

Los primeros intentos de obtener una descripción teórica de la viscosidad de líquidos, plantearon hipótesis que se sustentaban en resultados de la teoría cinética para expresar la viscosidad de los gases. En particular, se ha supuesto que la Ec. 17.19 puede ser aplicada si es factible definir el camino libre medio en fase líquida. Es posible calcular con bases estadísticas (Ver Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry, 2da Ed., pg. 723-725, Pergamon Press, Londres, 1961) el tiempo requerido para desplazarse de una dirección a la posición vecina. Este tiempo $\tau = <\lambda>/<c>$. Reemplazando $<\lambda> = <c>$, τ en la ecuación 72, se obtiene

$$\eta = \frac{1}{2}\tilde{n} m < v >^2 \tau = \frac{4}{\pi}\tilde{n} k T \tau \qquad \textbf{17.48}$$

Por su parte, J. Frenkel (Rusia, 1894-1952) realizó importantes contribuciones en el campo de la teoría cinética de líquidos. Introdujo, en 1926, el concepto de

hueco en la fase líquida y su equivalente de vacancias en sólidos (o defectos que llevan su nombre). Propuso que el tiempo requerido para que una molécula pueda desplazarse desde su ubicación en una *jaula* a una posición cercana libre o *hueco*, está relacionado con el tiempo de residencia en dicha jaula. El tiempo de residencia debe disminuir con el aumento de temperatura, y la frecuencia de escape de dicha jaula, medida como $\nu = 1/\tau$, debe incrementarse con T. Si en ausencia de fuerzas externas que fuercen el desplazamiento del fluido, la frecuencia toma el valor ν_o, y la fracción de moléculas en condiciones de remontar una energía ε_o satisface la ecuación de Boltzmann, $\exp(-\varepsilon_o/kT)$, entonces debe verificarse:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \nu_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \qquad \textbf{17.49}$$

Reemplazando el tiempo de residencia en la jaula en la ecuación Ec. 17.48, se obtiene

$$\eta = \frac{1}{2}\tilde{n}m\langle v\rangle^2 \tau = \frac{4}{\pi}\tilde{n}kT\tau_0 \cdot e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \qquad \textbf{17.50}$$

La Ec. 17.50 es compatible con la expresión experimental de Arrhenius-Guzmán.

17.8.4 Tratamiento de Eyring de la viscosidad de líquidos

El tratamiento de Eyring se apoya en la teoría de las reacciones químicas, asimilando el flujo viscoso a una serie de tránsitos de una posición de equilibrio y en este proceso remontan barreras de energías como la esquematizada en la Fig. 17.24.

Imagine dos planos paralelos separados a distancias del orden de los diámetros moleculares, cuyas velocidades de ***flujo en la dirección y*** tal como se muestra en la Fig. 17.25. El gradiente de velocidad se incrementa en la dirección z y se admitirá que es constante.

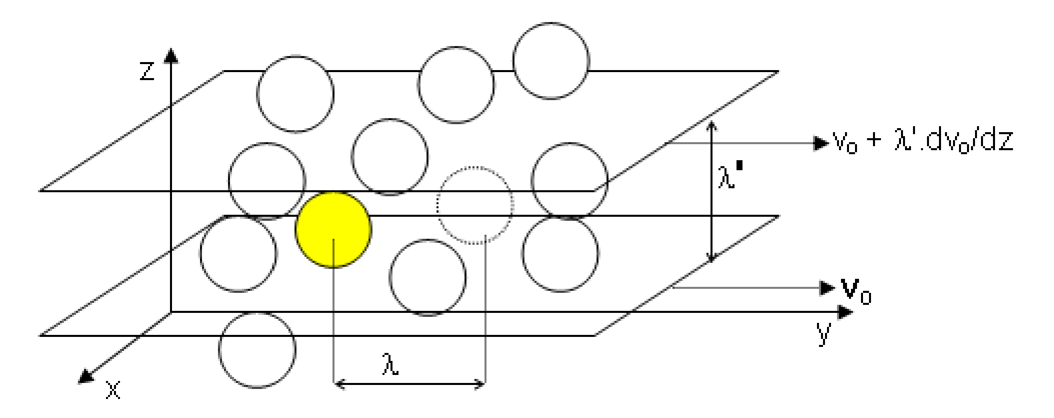


Fig. 17.25: *Parámetros geométricos para el desarrollo del modelo.*

La distancia media entre posiciones de equilibrio en la dirección donde se establecerá el flujo se designará como λ, mientras que la distancia promedio entre planos o capas vecinas como λ'.

Sea *A* la sección eficaz molecular proyectada en un plano. El producto *A*·λ' representa un elemento de volumen por molécula entre dichos planos. La inversa, (1/*A*·λ') es una medida de la concentración de moléculas.

La ecuación de Newton para la viscosidad (Ec. 17.1), permite expresar $\eta = \frac{F}{A \cdot \frac{dv_0}{dz}}$. Si esta relación se traslada a un nivel microscópico, y se expresa en términos de la fuerza *f* tangencial a un plano molecular *A* generando un gradiente de velocidad dv_o/dz, entonces $\eta = \frac{f}{A \cdot \frac{dv_0}{dz}}$. Si el gradiente de velocidad se aproxima a (dvo/dz) ≈ $\Delta v_o/\lambda'$ (ver *Fig. 17.25*), entonces

$$\eta \approx \frac{f}{A \cdot \frac{\Delta v_0}{\lambda'}} \qquad \textbf{17.51}$$

Si el denominador de la Ec. 17.51, que contiene al término $A \cdot \Delta v_o$ se lo multiplica por λ y se divide por λ, se obtiene $A \cdot \lambda \cdot \Delta v_o / \lambda$. En esta expresión, $\Delta v_o/\lambda$ es una medida de la probabilidad por unidad de tiempo de que la molécula recorra la distancia λ en la dirección del flujo. Este parámetro tiene unidades de frecuencia $\nu = \Delta v_o/\lambda$. En consecuencia, la Ec. 17.51 puede reescribirse como se indica a continuación:

$$\eta \approx \frac{f \cdot \lambda'}{A \cdot \lambda \cdot \nu} \qquad \textbf{17.52}$$

En condiciones de equilibrio, la frecuencia de pasaje de derecha a izquierda y de izquierda a derecha es la misma. En general, en fase líquida, las distancias de separación entre las moléculas y los planos de flujo son de órdenes similares, esto es $\lambda \approx \lambda'$.

Cuando se introduce un esfuerzo de corte, el diagrama simétrico de la Fig. 17.25 se modifica. Si la barrera de energía es relativamente simétrica, la distancia que debe recorrer la molécula sobre la coordenada que describe el flujo puede aproximarse a $\lambda/2$.

En efecto, en la Ec. 17.25, el producto $f{\cdot}\lambda' \approx f{\cdot}\lambda$ y tiene unidades de trabajo. Este término está relacionado con la energía que adquiere una molécula en la dirección del flujo. En consecuencia, la energía $\varepsilon_{i\to d}$ que deben remontar las moléculas en la dirección del flujo será $\varepsilon_+ = \varepsilon_o - ½\, f{\cdot}\varepsilon$. Las moléculas que deban remontar la barrera en dirección opuesta, tienen un impedimento adicional, pues $\varepsilon_{d\to i} = \varepsilon_ = \lambda_o + ½\, f{\cdot}\lambda$. Esta diferencia se esquematiza en la Fig. 17.26.

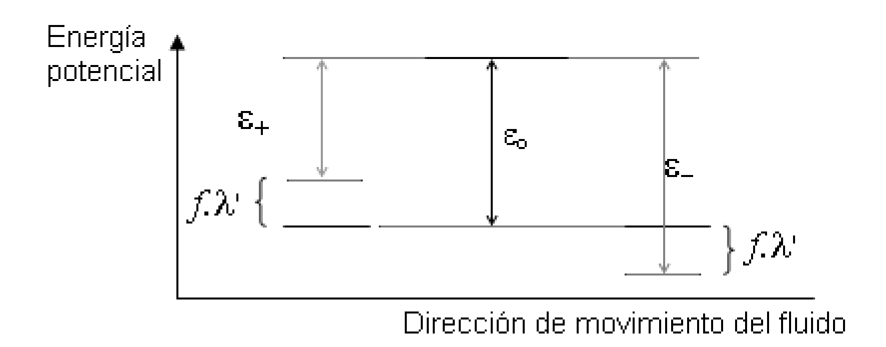


Fig. 17.26: *Cambio de la energía potencial en la dirección de desplazamiento del fluido.*

Si la molécula oscila en su posición de equilibrio con una frecuencia ν_o, solamente la fracción de moléculas que están en condiciones de remontar la barrera en ambas direcciones en condiciones de equilibrio será $\nu_o{\cdot}exp(-\varepsilon_0/kT)$ y el flujo neto será cero. Pero en presencia de un flujo neto en la dirección y, la frecuencia de pasaje desde la izquierda a la derecha ε_+ y viceversa, $\varepsilon_$, estarán dadas por las siguientes relaciones,

$$\nu_+ = \nu_0\, e^{-\frac{\varepsilon_+}{kT}} \qquad \text{y} \qquad \nu_- = \nu_0\, e^{-\frac{\varepsilon_-}{kT}}$$

El flujo neto, dado por el balance de la frecuencia de pasaje en ambas direcciones en presencia del gradiente, será

$$\nu_+ - \nu_- = \nu_0 \left[e^{-\frac{\varepsilon_+}{kT}} - e^{-\frac{\varepsilon_-}{kT}} \right] \qquad \textbf{17.53}$$

Introduciendo las definiciones de ε_+ y de ε_- en las exponenciales de la *Ec. 17.53*, y después de un reordenamiento sencillo, se obtiene la expresión para el flujo neto

$$\nu = \nu_+ - \nu_- = \nu_0\, e^{\frac{\varepsilon 0}{kT}} \left[e^{\frac{f\lambda}{2kT}} - e^{-\frac{f\lambda}{2kT}} \right] \qquad \textbf{17.54}$$

El término $\left[e^{\frac{f\lambda}{2kT}} - e^{-\frac{f\lambda}{2kT}} \right] = 2 \cdot senh\left[\frac{f \cdot \lambda}{2 \cdot kT} \right]$ por definición se seno hiperbólico. En consecuencia

$$\nu = \nu_+ - \nu_- = \nu_0\, e^{\frac{\varepsilon 0}{kT}} senh\left(\frac{f\lambda}{2kT} \right) \qquad \textbf{17.55}$$

Si el argumento $\frac{f\lambda}{2kT} << 1$, el seno hiperbólico en la Ec. 17.55 puede desarrollarse en serie en el entorno de cero. De esta manera, (recordar que el seno 0 = 0)

$$\nu = \nu_0\, e^{\frac{\varepsilon 0}{kT}} \left(\frac{f\lambda}{2kT} \right) \qquad \textbf{17.56}$$

Reemplazando la frecuencia neta en la Ec. 17.52, simplificando $\lambda'/\lambda \approx 1$, y recordando que $1/A.\lambda'$ es la concentración de moléculas ñ = N/V, se obtiene

$$\eta \approx \frac{\tilde{n}\, kT}{\nu_0} \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \qquad \textbf{17.57}$$

Eyring demostró que en condiciones donde la energía requerida para remontar la barrera es baja (W. Eyring, J. Chem. Physics, **4** (1936) 283-291), entonces la frecuencia de pasaje se puede aproximar a ν_0 = kT/h, con h la constante de Planck (h = $6{,}6205\text{x}10^{-34}$ J.s). Esta consideración, esencial en el tratamiento, permite obtener

$$\eta \approx \tilde{n}.h.\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \qquad \textbf{17.58}$$

Si ñ corresponde al número de partículas en un volumen molar V_m, se obtiene

$$\eta \cdot V_m \approx N_0.h.\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \qquad \textbf{17.59}$$

En consecuencia, el factor preexponencial de la Ec. 17.59 es una constante universal, cuyo valor es 3.99×10^{-10} $J.s.mol^{-1}$.

El tratamiento de Eyring es la base de enfoques más elaborados para describir el comportamiento de la viscosidad en líquidos. La Ec. 17.59 no describe de manera cuantitativa el factor preexponencial pero da cuenta de un hecho fundamental: *la viscosidad en líquidos es un fenómeno activado.*

17.8.5 Efecto de la presión sobre la viscosidad

El incremento de la presión sobre un líquido trae aparejado un aumento en la viscosidad. Este comportamiento es normal para la mayoría de los líquidos y los gases a altas presiones.

Una excepción importante es el observado en el H_2O en fase líquida, donde el carácter estructural que le otorga la existencia de enlaces hidrógeno entre las moléculas, determina que, a temperatura ambiente, un incremento en la presión va acompañado con una disminución de la viscosidad, hasta que a partir de varias decenas de atmósferas, el comportamiento tiende al observado en los líquidos. En el caso del agua, el aumento de presión introduce un factor de *colapso* en la estructura del agua, disminuyendo la fracción de enlaces hidrógenos y consecuentemente facilitando la fluidez de las moléculas. A temperaturas superiores a 50℃, el efecto de la pre sión vuelve a ser normal, pero como consecuencia del aumento de la energía térmica molecular que tiende a disminuir la fracción de enlaces hidrógenos. Como consecuencia, al aumentar la presión, el incremento de densidad determina el incremento en la viscosidad. El comportamiento de la viscosidad del agua se muestra en la Fig. 17.27.

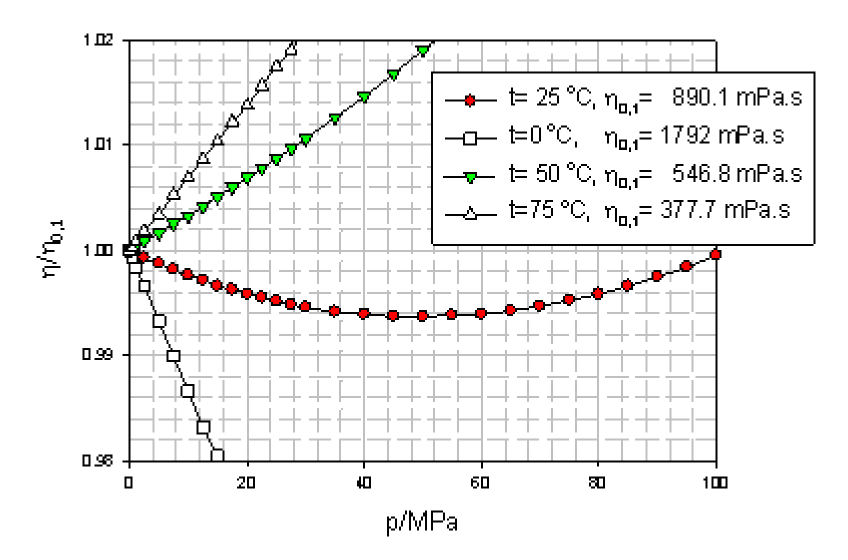


Fig. 17.27: *Viscosidad del agua relativa a la viscosidad a 0,1 MPa como función de la presión y la temperatura. (Fuente: J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, J. Chem. Physics 122, (2005) 74511).*

17.9 Difusión en líquidos

Como se describió al estudiar la viscosidad en la sección anterior, en los líquidos la densidad de moléculas es muy alta (se dice que presentan un nivel de empaquetamiento muy importante), y las fuerzas resultantes sobre cada molécula como consecuencia de las interacciones intermoleculares de las moléculas vecinas, determinan que los coeficientes de difusión sean mucho menores que en la fase gaseosa a la misma temperatura. Sin embargo, esto no implica que las velocidades de difusión sean bajas; los gradientes de concentración son normalmente mucho más elevados que en los gases.

Existen algunas características del fenómeno de difusión que deben resaltarse, pero la más importante es el carácter aleatorio del proceso difusional. Las moléculas se desplazan en cualquier dirección, y el carácter gaussiano que surge de las soluciones de las leyes de Fick (ver Fig. 17.19 y 17.20), ponen en evidencia dicho carácter.

Existen algunas relaciones fundamentales válidas en el estudio de sistemas macroscópicos pero que son extrapolables a dimensiones moleculares. Una de ellas es la ecuación de Stokes para la fuerza viscosa: $f_\eta = 6.\pi.\eta.\rho.\boldsymbol{v}$, donde r es el radio hidrodinámico o aparente de la partícula y $\boldsymbol{v}$ es la velocidad de desplazamiento en la fase líquida.

17.9.1 Ecuación de Stokes-Einstein

Einstein desarrolló estudios muy detallados de las propiedades hidrodinámicas de cuerpos microscópicos que sentaron las bases de tratamientos como el del movimiento browniano, los comportamientos de macromoléculas de distintas formas en solución, etc.

La existencia de un gradiente de concentración implica un gradiente de potencial químico μ en la misma dirección. Es importante tener presente que el potencial químico y la concentración están relacionados vía la actividad de cada especie, a saber

$$\mu_i = \mu_i^{\varnothing} + RT.\ln a_i$$

con $a_i = \gamma_i c_i$ (γ_i = coeficiente de actividad de la i-ésima especie).

En consecuencia, si el gradiente se genera en la dirección z,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = RT \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial z} = RT\left[\frac{\partial \ln c_i}{\partial z} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial z}\right] = RT\left[\frac{\partial \ln c_i}{\partial z} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i}\frac{\partial c_i}{\partial z}\right] \qquad \textbf{17.60}$$

Al gradiente $\partial\mu_i/\partial z$ se le identifica como la ***fuerza impulsora*** del proceso de difusión.

Como $\frac{\partial \ln c_i}{\partial z} = \frac{1}{c_i}\frac{\partial c_i}{\partial z}$, resulta

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = \frac{RT}{c_i}\left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right]\frac{\partial c_i}{\partial z} \qquad \textbf{17.61}$$

La fuerza impulsora para el proceso difusional debe expresarse por partícula, por lo que la Ec.17.61 debe dividirse por el número de Avogadro.

$$\frac{\partial \mu_i^{\Diamond}}{\partial z} = \frac{kT}{c_i}\left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right]\frac{\partial c_i}{\partial z} \qquad \textbf{17.62}$$

En la Ec. 17.62, $\mu_i^{\Diamond}$ es el potencial químico por partícula.

A la fuerza impulsora definida por la Ec. 17.61 se le opone la fuerza viscosa $f_\eta = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i . v_i$. En estado estacionario:

$$\frac{\partial \mu_i^{\Diamond}}{\partial z} + f_\eta = 0 \qquad \textbf{17.63}$$

Luego,

$$\frac{kT}{c_i}\left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right]\frac{\partial c_i}{\partial z} = -6\pi\eta\, r_i\, v_i \qquad \textbf{17.64}$$

Reordenando la Ec. 17.64, e introduciendo el producto $c_i.v_i$, que se puede interpretar como el flujo difusional J_D, ya que representa el número de moléculas que atraviesan la unidad de área en la unidad de tiempo, se obtiene

$$J_D = c_i v_i = -\frac{kT}{6\pi\eta r_i}\left[1+\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right]\frac{\partial c_i}{\partial z} \qquad \textbf{17.65}$$

En consecuencia, la Ec. 17.65 es una definición alternativa para el flujo difusional J_D. Comparando la expresión para la primera ley de Fick, $J_D = -D. \ \partial c/\partial z$, puede identificarse al coeficiente de difusión con

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}\left[1+\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right] \qquad \textbf{17.66}$$

La Ec. 17.66 define de manera general el coeficiente de difusión para cualquier tipo de especie presente en fase líquida. En soluciones diluidas o en el límite para c→0, el término (∂ln μ_i/∂lnc_i) ≈ 0. Con esta consideración y eliminando el subíndice en la Ec. 17.66,

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \qquad \textbf{17.67}$$

Esta es una relación muy importante conocida como la ecuación de Stokes-Einstein para la difusión. Ambas ecuaciones muestran que la difusión y la viscosidad son magnitudes inversas.

Recordando la ecuación de Arrhenius-Guzmán,

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r A} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \qquad \textbf{17.68}$$

La Ec. 17.68 muestra que la difusión se incrementa con la temperatura. En general, la dependencia experimental para este coeficiente es de la forma

$$D = D_0 \, e^{-\frac{E_D}{RT}} \qquad \textbf{17.69}$$

Donde E_D se identifica con la energía de activación asociada al proceso difusional. Esta energía es en general del orden de 8 – 20 kJ/mol.

En la Tabla 17.16 se muestran valores de coeficientes de difusión a distintas temperaturas, mientras que en la Fig. 17.28 se muestra el comportamiento de estos coeficientes con la temperatura para solventes estándares. Las

determinaciones se realizaron mediante resonancia magnética nuclear por gradiente de pulso.

Tabla 17.16: *Coeficientes de difusión de solventes de calidad cromatográfica medidos mediante resonancia magnética nuclear a distintas temperaturas*

t/°C	Ciclohexano $10^9D/m^2.s^{-1}$	Dioxano $10^9D/m^2.s^{-1}$	DMSO $10^9D/m^2.s^{-1}$
15	1,170	0,899	
25	1,424	1,089	0,730
35	1,694	1,305	0,889
45	2,010	1,561	1,069
55	2,352	1,820	1,264

Las energías de activación que se obtienen para ciclohexano, dioxano y DMSO son respectivamente 13,7; 13.9 y 14.9 $kJ.mol^{-1}$.

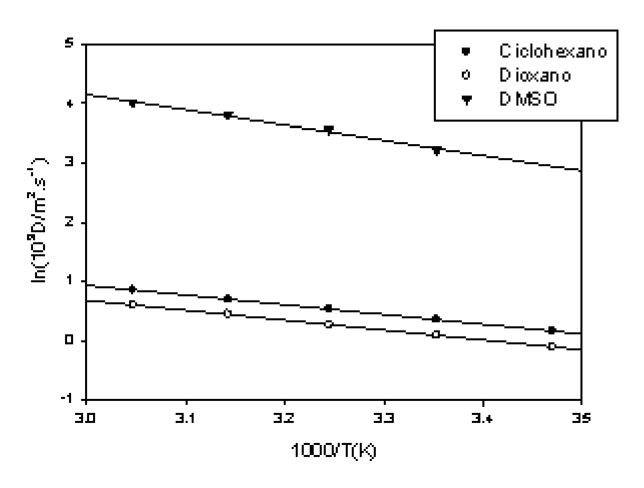


Fig. 17.28: *Dependencia logarítmica del coeficiente de viscosidad con 1/T medidos por resonancia magnética nuclear de pulso por gradiente. Fuente: M. Holz, S. R. Heil and A. Sacco, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 2000, 4740-4742*

Es interesante la comparación de resultados medidos por resonancia magnética nuclear con aquéllos obtenidos empleando trazadores isotópicos en agua. Los resultados de literatura se muestran en la Tabla 17.17.

En la Fig. 17.29 se representan los comportamientos de los coeficientes de difusión para agua listados en la Tabla 17.17. Puede observarse una buena concordancia en los resultados experimentales considerando las distintas características de las técnicas empleadas.

Tabla 17.17: *Coeficientes de difusión de agua medido con distintas técnicas.*

t/°C	$10^9 D_{nmr}/m^2,s^{-1}$ RMN(1)	$10^9 D/m^2.s^{-1}$ ^3H_2O como trazador(2)	$10^9 D/m^2.s^{-1}$ 3HHO y $H_2{}^{18}O$ en agua como trazadores(3)
0			1,129
1		1,149	
4		1,276	
5		1,313	
10			1,536
15	1,766	1,777	
20	2,025		2,022
25	2,299	2,299	2,296
30	2,597		2,590
35	2,895	2,919	
40	3,222		3,240
45	3,601	3,575	
50	3,983		3,968
56	4,444		
60			4,772
80			5,646
90			6,582
100			7,578
			8,623

(1) M. Holz, S. R. Heil and A. Sacco, Phys. Chem. Chem. Phys., **2**, (2000), 4740-4742
(2) R. Mills, J. Phys. Chem., **77** (1973), 685-688
(3) A. J. Easteal, W. E. Price and L. A. Woolf, J. Chem. Soc., Faraday Trans, ***1***, **85** (1989), 1091-1097

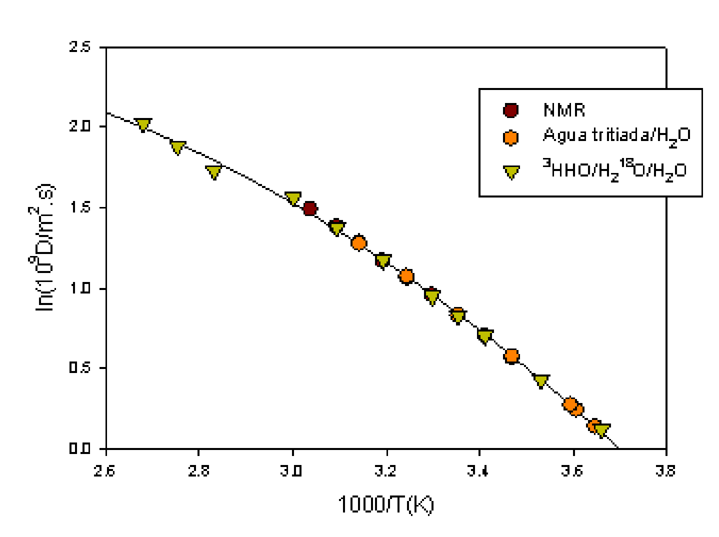
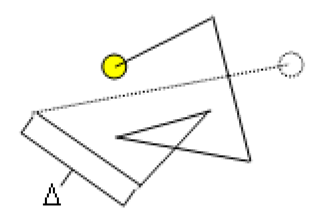


Fig. 17.28: *Dependencia logarítmica de D para agua como función de T.*

17.9.2 Movimiento Browniano

Cuando se observa una partícula microscópica suspendida en un líquido, como por ejemplo un grano de polen en agua, se ve que la partícula describe trayectorias erráticas sin que se pueda predecir a partir de una condición inicial determinada la dinámica de este movimiento. Este fenómeno fue observado en 1827 por el botánico Robert Brown (1773-1858), y su análisis le condujo a suponer que este tipo de movimiento era consecuencia del carácter atómico-molecular de la materia, y que la trayectoria errática estaba originada en las colisiones microscópicas que experimenta la partícula bajo observación. Este fenómeno no fue claramente comprendido y debió esperarse hasta principios del siglo XX para que se desarrollara una explicación detallada. Esta es una de las contribuciones significativas de los estudios de Einstein en hidrodinámica. El nombre de movimiento browniano deviene del investigador inglés que lo descubriera.



Las hipótesis que formuló Einstein para explicar este fenómeno, contemplan que,

- ✓ La densidad total de partículas es constante, pero que existe para cada una de ellas un gradiente de concentración ∇c_i
- ✓ Las moléculas realizan trayectos entre colisiones comprendidos entre Δ y Δ+dΔ,
- ✓ Debe existir una función de distribución de trayectos f(Δ).dΔ, que describe la probabilidad de que las moléculas recorran distancias entre Δ y Δ+dΔ,
- ✓ Cada partícula de la misma naturaleza realiza movimientos independientes entre sí. Los trayectos que recorre una partícula dada tienen distintas longitudes, Δ_1, Δ_2, …., Δ_n en un intervalo de tiempo t. Existe un tiempo τ, pequeño a escala macroscópica pero no desde el punto de vista microscópico, de manera que en el intervalo $0 < t < \tau$, los movimientos pueden correlacionarse con una condición inicial tomada en forma arbitraria,

pero a medida que se acerca al tiempo τ, el grado de correlación disminuye, hasta que desaparece. Este tiempo es del orden de 10^{-10} a 10^{-8} s. Esto significa si a t = 0 se conocen las condiciones "iniciales" dinámicas de una partícula, será factible conocer en los tiempos siguientes en qué extensión estas condiciones iniciales determinan la dinámica de los movimientos en cada una de las colisiones subsecuentes. Como el estado dinámico de las otras partículas son desconocidas, el grado de correlación dinámica con el estado inicial de la partícula de referencia definido a t = 0 se hace cada vez menor hasta que al tiempo τ desaparece por completo. A partir del tiempo τ, la molécula en cuestión inicia una serie de movimientos no correlacionados con el conocido a t = 0. Transcurrido un intervalo de tiempo entre τ y 2τ, la partícula inicia una nueva serie de recorridos que no tienen ninguna correlación con el dado a t = 0 o al tiempo τ. En los intervalos temporales $(0, \tau)$, $(\tau, 2\tau)$, etc. los grupos de movimientos realizados por cada partícula son totalmente independientes entre sí.

✓ Las probabilidades de que una partícula realice una trayectoria de longitud del orden de $+\Delta$ o $-\Delta$ son iguales. Esto significa que $f(\Delta) = f(-\Delta)$. Por lo tanto, la función de distribución debe ser par y la función de distribución correspondiente debe estar normalizada, $\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta)\,d\Delta = 1$.

Consideremos un elemento de volumen limitado entre z y $z+\Delta$. La concentración en este elemento de volumen será $c(z,t)$. Por sus desplazamientos aleatorios, las partículas ingresan y egresan de ese elemento de volumen con el consecuente cambio temporal de la concentración en presencia de un gradiente de concentración. Como en un intervalo de tiempo entre t y $t+\tau$ las distintas partículas realizan distintos trayectos de longitudes comprendidas entre Δ y $\Delta+d\Delta$, la concentración en este elemento de volumen al tiempo $t+\tau$ será ahora el valor $c(z, t+\tau)$.

La medida del número de moléculas que realizan trayectos de longitud entre Δ y $\Delta+d\Delta$, estará dada por $C(z + \Delta, t)\cdot f(\Delta)\cdot d\Delta$. El cambio de concentración podrá calcularse integrando para todos los valores de trayectos Δ,

$$c(z,t+\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} c(z+\Delta)\, f(\Delta) d\Delta = 1 \qquad \textbf{17.70}$$

El cambio de concentración en el elemento de volumen a la distancia z evolucionará en el tiempo y su cambio estará definido por el balance entre las moléculas que ingresan o salen después de haber realizado desplazamientos entre Δ y Δ+dΔ, con Δ comprendido en el intervalo (-∞,∞). La mayor contribución al cambio de concentración proviene de las moléculas que se hallen en volúmenes próximos al considerado y de las contenidas en el mismo.
En general, z >> Δ y t >> τ, por lo que es posible desarrollar en serie los términos en la Ec. 17.70. De esta manera,

$$c(z+\Delta,t) = c(z,t) + \frac{\partial c(z,t)}{\partial z}\Delta + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2}\Delta^2 + ... \qquad \textbf{17.71a}$$

$$c(z,t+\tau) = c(z,t) + \frac{\partial c(z,t)}{\partial t}\tau + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial t^2}\tau^2 + ... \qquad \textbf{17.72b}$$

Introduciendo estos desarrollos en la Ec. 17.70,

$$c(z,t) + \frac{\partial c(z,t)}{\partial t}\tau + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial t^2}\tau^2 + ... = \int_{-\infty}^{\infty}\left[c(z,t) + \frac{\partial c(z,t)}{\partial z}\Delta + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2}\Delta^2 + ...\right]\cdot f(\Delta)d\Delta$$

La integral puede tratarse de la siguiente manera

$$c(z,t).\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta)d\Delta + \frac{\partial c(z,t)}{\partial z}\int_{-\infty}^{\infty}\Delta.f(\Delta)d\Delta + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2}\int_{-\infty}^{\infty}\Delta^2.f(\Delta)d\Delta + .. = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2}\int_{-\infty}^{\infty}\Delta^2.f(\Delta)d\Delta + ..$$

Esto se debe a que la función de distribución está normalizada y las integrales del tipo $\int_{-\infty}^{\infty}\Delta.f(\Delta)d\Delta; \int_{-\infty}^{\infty}\Delta^3.f(\Delta)d\Delta; etc.$ que expresan los valores medios de los desplazamientos elevados a potencias impares son nulas, por ser la función de distribución par. Como primera aproximación consideraremos como no nulo el tercer término, $\int_{-\infty}^{\infty}\Delta^2.f(\Delta)d\Delta$. Esta integral describe la media del cuadrado de los desplazamientos $<\Delta^2>$.
Luego

$$c(z,t) + \frac{\partial c(z,t)}{\partial t}\tau + ... = c(z,t) + + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2}\int_{-\infty}^{\infty}\Delta^2 f(\Delta)d\Delta + ... = c(z,t) + \frac{1}{2} < \Delta^2 > \frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2}$$

Después de simplificar c(z,t),

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t}\tau = \frac{1}{2} < \Delta^2 > \frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2} \qquad \textbf{17.73}$$

Se ha considerado que los términos en τ^2 o superiores son despreciables. Luego, la Ec. 17.73 puede reescribirse

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = \frac{< \Delta^2 >}{2\tau} \frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2} \qquad \textbf{17.74}$$

La Ec. 17.74 tiene la estructura matemática de la segunda ley de Fick expresada en términos del movimiento browniano. Identificando el coeficiente de difusión con los términos de la Ec. 17.74, se obtiene,

$$D = \frac{< \Delta^2 >}{2\tau} \qquad \textbf{17.75}$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Einstein-Schmoluchowski y es una ecuación muy importante en fenómenos de transporte en fase condensada, siendo aplicable a todos los procesos donde exista control difusional

La combinación de las Ec. 17.67 y Ec. 17.75, conduce a la siguiente expresión,

$$\frac{< \Delta^2 >}{2\tau} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \qquad \textbf{17.76}$$

***Nota histórica**:*

Albert Einstein (Alemania, 1878-1955), reconocido por sus trabajos sobre la teoría de la relatividad, desarrolló su trabajo de tesis doctoral en problemas hidrodinámicos, publicando en 1905 su contribución sobre la determinación de las dimensiones moleculares, formulando las bases teóricas del movimiento browniano. Este trabajo constituye un grupo de cinco contribuciones fundamentales para la física moderna, que cubrieron la teoría especial de la relatividad, el efecto fotoeléctrico -razón por la que le fuera otorgado el Premio Nobel de Física en 1921- entre otros.

Marian Schmoluchowski (Austria 1875-1917), desarrolló simultáneamente un modelo similar al de Einstein descrito por la Ec. 17.75, y realizó algunas contribuciones sobre las fluctuaciones de la densidad de gases y la opalescencia en el estado crítico.

Esta expresión fue empleada en 1909 por J. Perrin (Francia, 1879-1942) para determinar en forma experimental el número de moléculas en un mol, nombrándolo la constante o número de Avogadro. Estos estudios se realizaron observando microscópicamente los desplazamientos de bolitas de latex suspendidas en agua. J. Perrin fue galardonado con el premio Nobel de física en 1926 por sus contribuciones al estudio de la naturaleza molecular de la materia y el descubrimiento de los equilibrios de sedimentación entre otras investigaciones relacionadas.

Introduciendo la relación R/N_0 en la ecuación 17.76, se obtiene una expresión que permite evaluar el número de Avogadro sobre la base del movimiento browniano.

$$\frac{<\Delta^2>}{2\tau} = \frac{RT}{6\pi\eta r}\frac{1}{N_0} \qquad \textbf{17.77}$$

17.9.3 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1: Se han determinado los coeficientes de difusión de alcoholes en soluciones acuosas a 25°C. Los resultados se muestran en la Tabla 17.19.

Tabla 17.19: *Coeficientes de difusión mutua de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y 2-butanol en soluciones acuosas a 25 °C (Fuente: L. Hao and D. G. Leaist, J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 210-213)*

Alcohol	metanol	etanol	1-propanol	2-Propanol	1-Butanol	2-Butanol
c/ mol dm^{-3}	D/10^{-5} cm^2 s^{-1}	D/10^{-5} cm^2 s^{-1}	D/(10^{-5} cm^2 s^{-1}	D/10^{-5} cm^2 s^{-1}	D/10^{-5} cm^2 s^{-1}	D/10^{-5} cm^2 s^{-1}
0,000	1,545	1,227	1,059	1,029	0,960	0,941
0,010	1,543	1,228	1,062	1,029	0,949	0,932
0,050	1,549	1,219	1,046	1,014		
0,100	1,545	1,207	1,031	1,016	0,926	0,914
0,300	1,548	1,170	0,980	0,954	0,883	0,851
0,500		1,136	0,933	0,915		0,800
0,700		1,104	0,889	0,881		0,754

Con esta información es posible evaluar los coeficientes de difusión mutua en el límite para c→0 de cada alcohol y conociendo que el coeficiente de viscosidad del agua vale 0,008903 poise (= 8,903x10^{-4} Pa.s) es posible evaluar

el radio hidrodinámico.

En la Fig. 17.30 se observa el comportamiento de D del alcohol como función de la concentración.

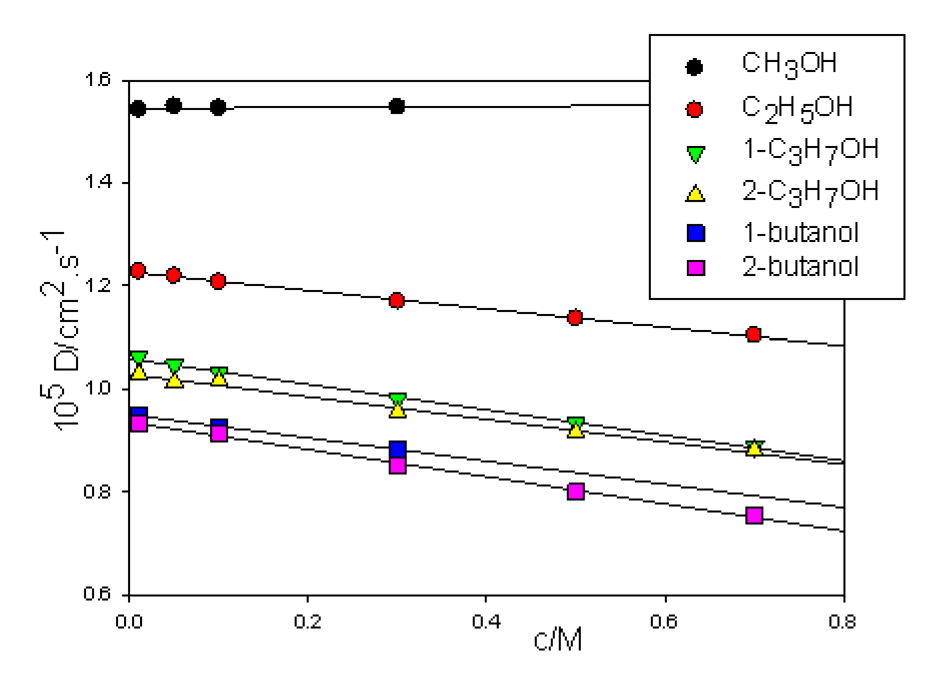


Fig. 17.30: *Coeficiente de difusión mutua de alcoholes simples en soluciones acuosas a 25°C.*

Este tipo de análisis puede justificarse sobre la base de la Ec. 17.76, considerando que $\frac{\partial \ln \gamma}{\partial c}$ es relativamente constante. De esta forma, es posible proponer una modificación de la Ec. 16.76

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}\left[1+\frac{\partial \ln \gamma}{\partial c}c\right] = D_0\left[1+\frac{\partial \ln \gamma}{\partial c}c\right] = D_0 + D_0\frac{\partial \ln \gamma}{\partial c}c = D_0 + B\cdot c \qquad \textbf{17.76b}$$

La Fig. 17.30 muestra una dependencia lineal con la concentración. La extrapolación, en este caso de las dependencias lineales observadas, conduce al valor de D_0 a dilución infinita. Aplicando la relación de Stokes-Einstein (Ec. 17.67), puede evaluarse el radio hidrodinámico de las partículas a partir de D_0 y de la pendiente B estimarse los factores de actividad de la especie.

Para el caso del etanol, D_0=1,227x10^{-9} m^2.s^{-1}.

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D_0} = \frac{1{,}38\times10^{-23}\cdot 298}{6\pi\times1{,}227\times10^{-9}\,m^2s^{-1}\cdot 8{,}903\text{x}10^{4}\text{ Pa.s}} = 1{,}997\times10^{-10}\,m = 199{,}7\ pm = 1{,}997\overset{0}{A}$$

Los valores obtenidos para los distintos alcoholes son los siguientes:

Alcohol	metanol	etanol	1-propanol	2-Propanol	1-Butanol	2-Butanol
$D_0/(10^{-5}\ cm^2\ s^{-1})$	1,545	1,227	1,059	1,029	0,960	0,941
10^{10} r/m	1,59	1,997	2,39	2,39	2,55	2,60

Ejemplo 2:

Se han medido los coeficientes de difusión mutua de hidratos de carbono en agua con la concentración y con la temperatura. Los resultados se muestran en la Tabla 17.20.

Tabla 17.20: *Coeficientes de difusión de lactosa, sacarosa, glucosa y fructosa (Fuente: Ana C. F. Ribeiro, Ornella Ortona, Susana M.N. Simões, Cecília I.A.V. Santos, Pedro M.R.A. Prazeres, Artur J.M. Valente, Victor M.M. Lobo and Hugh D. Burrows, J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 1836-1840)*

Lactosa	$10^9 D/m^2.s^{-1}$ a distintas temperaturas T/K				
c/M	298,15	303,15	308,15	312,15	318,15
0,001	0,568	0,643	0,723	0,789	0,862
0,005	0,565	0,639	0,720	0,785	0,855
0,010	0,561	0,631	0,708	0,774	0,850
0,100	0,541	0,602	0,677	0,740	0,785
Sacarosa	$10^9 D/m^2.s^{-1}$ a distintas temperaturas T/K				
c/M	298,15	303,15	308,15	312,15	318,15
0,002	0,525	0,611	0,711	0,804	0,917
0,005	0,521	0,607	0,706	0,799	0,911
0,010	0,520	0,605	0,704	0,793	0,905
0,100	0,504	0,594	0,692	0,775	0,888
Glucosa	$10^9 D/m^2.s^{-1}$ a distintas temperaturas T/K				
c/M	298,15	303,15	308,15	312,15	
0,002	0,678	0,769	0,857	0,978	
0,005	0,677	0,765	0,854	0,972	
0,010	0,676	0,761	0,850	0,966	
0,100	0,651	0,740	0,832	0,924	
Fructosa	$10^9 D/m^2.s^{-1}$ a distintas temperaturas T/K				
c/M	298,15	303,15	308,15	312,15	
0,002	0,678	0,769	0,857	0,978	
0,005	0,677	0,765	0,854	0,972	
0,010	0,676	0,761	0,850	0,966	
0,100	0,651	0,740	0,832	0,924	

El análisis de D en función de la concentración y de la temperatura permite obtener el valor D_0 correspondiente al límite de c→0, como se observa en la Fig. 17.31. De los valores de D_0 se obtiene la energía de activación difusional, mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius-Guzman

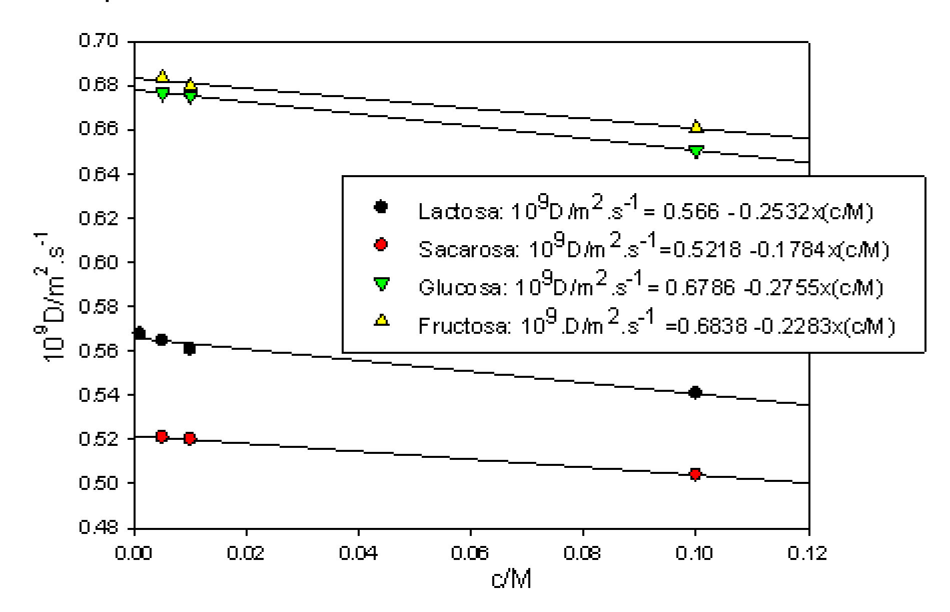


Fig. 19.31: *Dependencia del coeficiente de difusión con la concentración a 25°C*

Un análisis similar se puede realizar a las otras temperaturas. Los resultados de D_0 obtenidos para cada sistema y a distintas temperaturas se muestran en la Tabla 17.21.

Tabla 17.21: *Coeficientes de difusión D_0 obtenidos a distintas temperaturas.*

Sistema	T/K	10^9D_0/m^2.s^{-1}	η/cp	η/Pa.s
Lactosa-agua	298,15	0,566	0,8903	8,9030x10^{-4}
	303,15	0,640	0,7975	7,9750x10^{-4}
	308,15	0,719	0,7195	7,1950x10^{-4}
	312,15	0,785	0,6535	6,5350x10^{-4}
	318,15	0,858	0,5963	5,9630x10^{-4}
	328,15	1,056	0,5042	5,0420x10^{-4}
Sacarosa-agua	298,15	0,523	0,8903	8,9030x10^{-4}
	303,15	0,609	0,7975	7,9750x10^{-4}
	308,15	0,708	0,7195	7,1950x10^{-4}
	312,15	0,800	0,6535	6,5350x10^{-4}
	318,15	0,915	0,5963	5,9630x10^{-4}

Glucosa-agua	298,15	0,679	0,8903	$8,9030x10^{-4}$
	303,15	0,767	0,7975	$7,9750x10^{-4}$
	308,15	0,855	0,7195	$7,1950x10^{-4}$
	312,15	0,975	0,6535	$6,5350x10^{-4}$
Fructosa-agua	298,15	0,686	0,8903	$8,9030x10^{-4}$
	303,15	0,769	0,7975	$7,9750x10^{-4}$
	308,15	0,852	0,7195	$7,1950x10^{-4}$
	312,15	0,941	0,6535	$6,5350x10^{-4}$

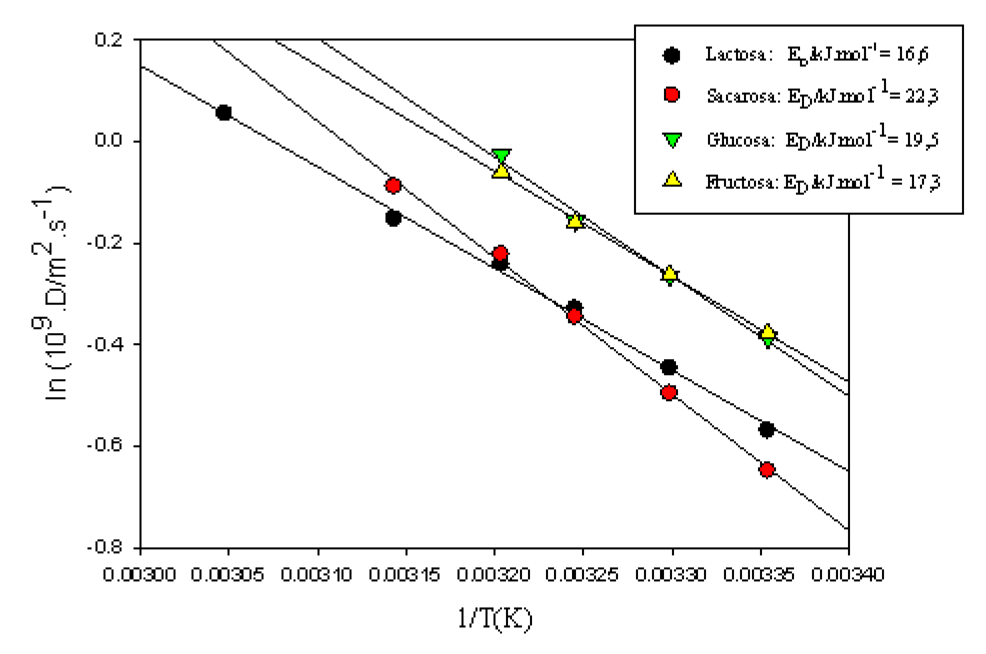


Fig. 19.32: *Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura para lactosa, sacarosa, glucosa y fructosa.*

La aplicación de la relación de Stokes-Einstein (Ec. 17.67) permite calcular el radio hidrodinámico de las moléculas de los hidratos de carbono analizados en este ejemplo. Para el caso de la sacarosa

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{1,38\times10^{-23}\cdot 298,15}{6\pi\cdot 0,523\times10^{-9}\,m^2s^{-1}\cdot 8,903\text{x}10^{-4}\ \text{Pa.s}} = 4,68\times10^{-10}\,m = 468\ pm = 4,68\,\overset{0}{A}$$

Asimismo, de la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, mediante regresión lineal se calculan las energías de activación difusional para cada sustancia. Los resultados obtenidos para los distintos azúcares se muestran a continuación.

sustancia	lactosa	sacarosa	glucosa	fructosa
10^{10} r/m	4,33	4,68	4,27	3,57
E_D/kJ.mol^{-1}	16,6	22,3	19,5	17,3

Ejemplo 3:

J. Perrin en un clásico estudio realizado en 1909 para determinar el número de Avogadro (J. Perrin, Ann. Chim. Phys. **18** (1909) 55-63) midió la distribución de partículas de látex de tamaño uniforme suspendidas en una emulsión en el campo gravitatorio terrestre a 20°C. La idea en la que se apoya el experimento es que el movimiento aleatorio y el campo gravitatorio determinan una distribución de partículas en función de las masas de éstas a distintas alturas. El radio medio de las partículas esféricas medidas por microscopía era de 2,12x10^{-5} cm. El número de partículas se midió depositando una gota sobre una placa, permitiendo la evaporación y la adherencia de las partículas sobre la superficie. Además determinó que la densidad de las partículas de látex era de 0,2067 g.cm^{-1}.

Se determinó el número de partículas promedio n(h) a distintas alturas (h) medidas desde la base del recipiente que contenía la suspensión. Las fracciones de partículas (de un total de n = 13000 partículas empleadas en el experimento) se muestran en la siguiente Tabla 17.22,

Tabla 17.22: *Variación del número relativo de partículas a distintas alturas en el campo gravitatorio*

Altura (h) /10^{-4} cm	5	35	65	95
Nro. relativo de partículas n(h)/n	100	47	22,6	12

El número de partículas n(h) a una cierta altura h debe ser proporcional a $e^{(-mgh/kT)}$, que es el factor de Boltzmann. El peso de cada partícula se calcula a partir del radio y la densidad de las mismas,

$$mg = \frac{4}{3}\pi \times (2{,}12\times 10^{-7}\,m)^3 \times 206{,}7 kg\cdot m^{-3} \times 9{,}81 m.s^{-2} = 8.09\times 10^{-17}\,N$$

El análisis de estos resultados se muestra en la Fig. 17.33.

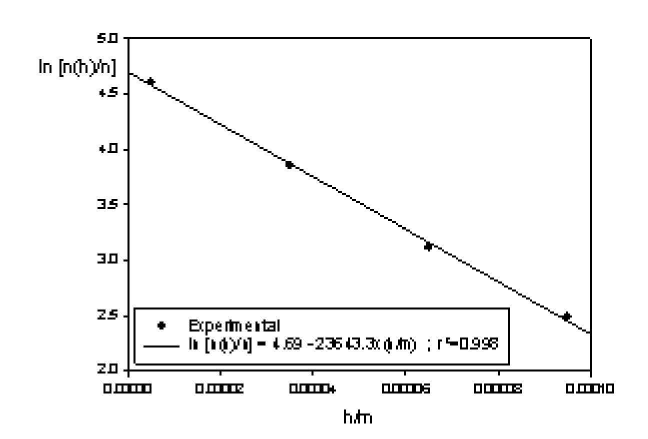


Fig. 17.23: *Variación del número relativo de partículas en función de h*

La pendiente de esta relación lineal es igual a mg/kT. Como la masa de cada partícula es dato y T=293 K, se obtiene

$$\frac{mg}{k\,T} = 23643.3\ m^{-1} = \frac{8.09\times10^{-17}\,N}{k\,293} \quad \Rightarrow \quad k = \frac{8.09\times10^{-17}\,N}{23643.3\ m^{-1}\ 293} = 1.17\times10^{-23}\ J.K^{-1}$$

Conociendo el valor de la constante general de los gases,

$$k = \frac{R}{N_0} = 1.17\times10^{-23}\ J.K^{-1} \quad \Rightarrow \quad N_0 = 7{,}10\times10^{23}\ partículas.mol^{-1}$$

Considerando los errores experimentales asociados con el método aplicado, en particular la determinación del radio de las partículas, el error relativo que se comete en esta determinación es del 18% respecto del valor experimental aceptado actualmente.

Ejemplo 4:

En otro estudio, J. Perrin estimó el número de Avogadro a partir de medidas experimentales basadas en el modelo del movimiento browniano. Previamente, Einstein había estimado un valor de $2\text{x}10^{23}$ partículas, algo menor que el reportado por J. Loschmidt en 1865.

J. Perrin (Ann. Chim. Phys. **18** (1909), 77) estudió el movimiento de partículas látex de radio $2{,}12\text{x}10^{-5}$ cm, determinando los desplazamientos cuadráticos medio en intervalos de tiempo de 30 segundos a 17°C. Las medidas se realizaron observando los desplazamientos en una dirección de 50 partículas.

Los resultados de un experimento se muestran en la siguiente tabla,

Tiempo (t)/s	30	60	90	120
10^{-12} $<x^2>$/m	50,2	113,5	128	144

A 17°C, el coeficiente de viscosidad del agua vale 0,0112 poise (1,1x10^{-3} Pa.s). Con esta información, el número de Avogadro puede calcularse sobre la base de la Ec. 17.77,

$$\frac{< x^2 >}{2t} = \frac{RT}{6\pi\eta r}\frac{1}{N_0} \quad \Rightarrow \quad N_0 = \frac{RT}{6\pi\eta r}\frac{2t}{< x^2 >}$$

Luego,

$$N_0 = \frac{8{,}31\times 280}{6\pi\times 1.1\times 10^{-3}\times 2{,}12\times 10^{-7}}\frac{2t}{< x^2 >} = 1{,}06\times 10^{12}\frac{t}{< x^2 >}$$

El promedio de las medidas realizadas arroja un valor de N_0 = (7,05±1,4) x 10^{23} partículas.mol^{-1}.

Ejemplo 5:

Un bacteriófago posee un radio aparente de 1x10^{-7} m. Con esta información, estimar el coeficiente de difusión y el tiempo requerido para que el bacteriófago ataque a una bacteria separada a una distancia cuadrática media de 10 veces su diámetro a la temperatura corporal (37°C).

Aplicando la Ec. 17.67, $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$, es posible evaluar el coeficiente de difusión.

$$D / m^2 s^{-1} = \frac{1.38\times 10^{-23}\times 310}{6\pi\times 8{,}906\times 10^{-4}\times 1\times 10^{-7}} = 2.54\times 10^{-12}$$

Mediante la Ec. 17.75 puede calcularse el tiempo para que el bacteriófago infeccione una bacteria a una distancia de 2x10^{-6} m.

$$D = \frac{< x^2 >}{2t} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{< x^2 >}{2D} = \frac{(10\times 2\times 10^{-7})^2 m^2}{2\times 2.54\times 10^{-12} m^2 s^{-1}} = 0{,}78\ s$$

Breve historia sobre las determinaciones del número de Avogadro

La historia del número de Avogadro (N_0) es también un aspecto de la evolución de la química. Por definición, como ya lo hemos considerado previamente, N_0 es el número de átomos, moléculas, electrones, iones, etc. en un mol. Amedeo Avogadro (Italia, 1776-1856) planteó que en las mismas condiciones de presión y temperatura, deberían contener el mismo número de partículas, pero no dio cuenta de su valor ni del orden de magnitud de esta constante.

En 1865, J. Loschmidt (República Checa, 1821-1895) realizó las primeras consideraciones para evaluar el número de Avogadro basándose en las herramientas de la teoría cinética de los gases. El valor que estimó fue del orden de $4x10^{22}$.

Einstein, en 1905, a partir de las medidas del coeficiente de difusión de sacarosa en agua y del conocimiento de la viscosidad de las soluciones, estimó un valor de $2,1x10^{23}$. En 1911, se halló un error en sus estimaciones algebraicas, y que el valor debía ser $6,6x10^{23}$.

J. Perrin (1908) aplicó las consideraciones del movimiento browniano a partículas suspendidas en el campo gravitatorio, permitiéndole obtener un valor de 7x1023. En 1909, introdujo el nombre de constante de Avogadro para este número.
Previamente, en 1900, M. Planck, a partir del estudio de la radiación del cuerpo negro obtuvo el valor de $5,7x10^{23}$.

El desarrollo de los métodos de rayos X permitieron obtener valores más precisos de este número (N_0=$6,0221x10^{23}$).

17.10 Fenómenos de transporte en soluciones de macromoléculas

Las propiedades fisicoquímicas de los polímeros en solución están relacionadas con el peso molecular, la forma y el tamaño de éstos.

Un polímero es un material formado por la repetición más o menos regular de un número grande de unidades monoméricas similares y/o diferentes. Como consecuencia de ello forman largas cadenas lineales o ramificadas.

Los polímeros pueden clasificarse en:

✓ *Naturales*, especialmente asociados a sistemas biológicos, entre los que se pueden citar a una amplia gama de compuestos presentes en animales y vegetales: celulosa, proteínas, ADN, ARN, etc.,

✓ *Sintéticos*, resultado de la actividad del químico. Entre estos se pueden nombrar al polietileno, poliestireno, nylon 66, etc.

Su tamaño, forma y geometría determina que estos compuestos le impartan características interesantes a la viscosidad de sus soluciones, acuosas o no

acuosas.
Se denomina monómero a la unidad fundamental sobre la que se estructura un polímero. El número de unidades repetitivas presentes en el polímero se denomina grado de polimerización (**p**). El producto del grado de polimerización y el peso molecular del monómero **(M_0) es el peso molecular del polímero.**

Cuando el grado de polimerización es bajo, esto es, el peso molecular del polímero considerado es del orden o menor que 5000 o 6000, se habla de oligómero. Cuando el grado de polimerización es elevado (5000 a 10000 por ejemplo), las macromoléculas se suelen denominar "altos polímeros".
Los polímeros se pueden agrupar en homopolímeros y copolímeros o polímeros mixtos. A su vez estos pueden ser lineales, ramificados y reticulados.

17.10.1 Concepto de solución diluida de una macromolécula

Es posible definir como solución diluida de un polímero a aquélla que no contiene más de 1 g de polímero cada 100 g de solución (aunque de hecho no es estrictamente correcta, puede adoptarse como una definición operacional). Para el caso de solutos de bajo peso molecular, las interacciones intermoleculares no juegan un rol muy importante cuando las soluciones son diluidas. Sin embargo esto no es necesariamente cierto para soluciones de polímeros, donde a causa del tamaño de las moléculas, las interacciones entre las moléculas de polímero son importantes aún en soluciones diluidas. Una definición alternativa de solución diluida, la constituye aquélla en la que para cada tipo de polímero se tiene en cuenta el efecto del tamaño de la molécula. Así para un polímero dado, se puede decir que la solución es diluida, cuando la distancia de separación entre las moléculas en valor promedio es mayor que el diámetro efectivo de la macromolécula. Por este motivo, cuando se desea estudiar las propiedades de las macromoléculas, es conveniente estudiar la información experimental al límite de la dilución infinita.

17.10.2 Propiedades viscosimétricas de soluciones de polímeros

La viscosidad de una solución de un polímero dado depende de su peso molecular, de la temperatura, de su concentración, de la naturaleza del

solvente y de la interacción solvente-polímero.

La incorporación de un polímero a un solvente trae aparejado un aumento importante en el coeficiente de viscosidad (η) de la solución.

El coeficiente de viscosidad de cualquier solución se determina mediante el empleo de viscosímetros capilares, de los cuales uno de los clásicos es el conocido viscosímetro de Otswald. Su descripción y empleo se discutió en secciones previas.

Al estudiar las soluciones de polímeros a temperatura constante, en lugar de determinar valores absolutos del coeficiente de viscosidad, se determina la viscosidad relativa o relación de viscosidad η_r definida como:

$$\eta_r = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} \qquad \textbf{17.78}$$

donde η_{sol} es el coeficiente de viscosidad de la solución y η_o es el coeficiente de viscosidad del solvente puro.

La viscosidad relativa puede desarrollarse en serie de potencias de la fracción de volumen ϕ ocupada por la partícula,

$$\eta_r = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = 1 + \nu \cdot \phi + \kappa \cdot \phi^2 + ... \qquad \textbf{17.79}$$

donde ν y κ son constantes propias de la macromolécula.

Otra magnitud que se define a partir de la anterior, es el coeficiente de viscosidad específico η_{sp}. IUPAC recomienda el término de incremento de viscosidad relativa para expresar η_{sp}:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_{sol} - \eta_0}{\eta_0} \qquad \textbf{17.80}$$

o su equivalente

$$\eta_{sp} = \nu \cdot \phi + \kappa \cdot \phi^2 + ... \qquad \textbf{17.81}$$

Einstein (1906) determinó que ν no depende del tamaño de la partícula y obtuvo los valores correspondientes de este coeficiente según su forma geométrica:

- ✓ En el caso de esferas, ν = 2,5
- ✓ En el caso de elipsoides, ν > 2,5

Si se conoce la fracción de volumen específico v_2 de la partícula y su concentración c (expresada en gramos por unidad de volumen, por ejemplo $g.dm^{-3}$),

$$\phi = c.v_2 \qquad \textbf{17.82}$$

Esto determina que la viscosidad específica pueda desarrollarse en serie de potencias del volumen molar parcial,

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \nu \cdot v_2 + \kappa \cdot v_2^2 \cdot c + ... \qquad \textbf{17.83}$$

Se llama viscosidad reducida η_r a relación η_{sp}/c definida por la Ec. 17.83. Si se cumple que v_2 es relativamente constante a bajas concentraciones, pueden observarse

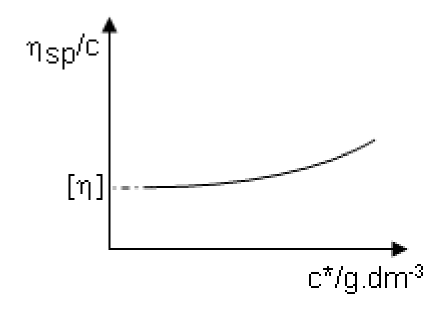


Fig. 17.24: *Representación esquemática de la viscosidad reducida $\eta_r=\eta_{sp}/c^*$ versus la concentración c* en $g.dm^{-3}$.*

Se denomina viscosidad intrínseca [η] al resultado de la extrapolación de $\eta_r = \frac{\eta_{sp}}{c}$ a c→0,

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \nu \cdot v_2 \qquad \textbf{17.84}$$

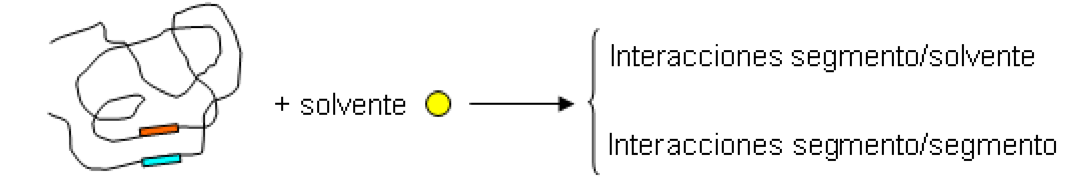
La unidad de la viscosidad intrínseca es de $cm^3.g^{-1}$ o de $m^3.kg^{-1}$. Este parámetro aporta información sobre el volumen hidrodinámico de la macromolécula en solución.

Si las macromoléculas experimentan cierto grado de solvatación, entonces la fracción de volumen específico debe reescribirse conociendo la masa (m_w) de solvente incorporado por gramo del polímero. Si v_1 es el volumen específico parcial del solvente, entonces la viscosidad intrínseca se modifica, pues ahora el ϕ es mayor que el que le correspondería a un polímero no solvatado.

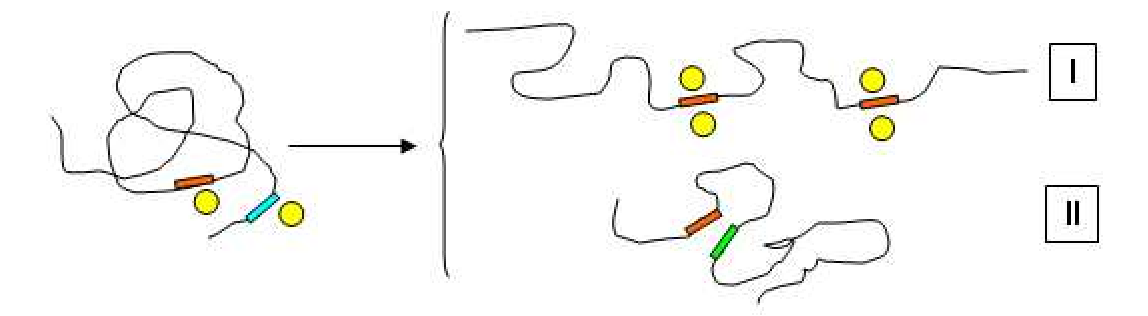
$$[\eta]=\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c}=\nu\cdot(\mathrm{v}_2+m_w\cdot\mathrm{v}_1) \qquad \textbf{17.85}$$

17.10.3 Papel de las interacciones entre la macromolécula y el solvente

En la macromolécula son identificables ciertas unidades (identificables con toda o parte del monómero) que identificaremos como *"segmentos"* de la cadena. Estos segmentos experimentan interacciones entre sí (con regiones relativamente alejadas en la macromolécula) y con las moléculas del solvente.



En el esquema precedente, se muestran un par de segmentos y se describen los dos grandes grupos de interacciones con el solvente o entre ellos. Como consecuencia de los distintos tipos de interacciones, pueden surgir dos grandes grupos de comportamientos, tal como se describe en el siguiente esquema:



El *caso I* corresponde a una situación donde los segmentos interactúan favorablemente con el solvente, forzando a que la molécula se despliegue incrementando la interacción con las moléculas del medio. Este tipo de situación se presenta en los llamados ***"buenos solventes"***.

El *caso II*, por el contrario, corresponde a una situación donde los segmentos de la macromolécula interactúan fuertemente entre sí, y la macromolécula se pliega sobre sí misma. El medio donde sus moléculas interactúan débilmente con la macromolécula es débil, se denomina **"mal solvente"**.

Este comportamiento depende de la temperatura y se ve reflejado en las propiedades coligativas de las macromoléculas.

Se denomina ***solvente*** $\boldsymbol{\theta}$ ***(Theta)*** a aquél donde el comportamiento de la macromolécula es intermedio entre los casos I y II, es decir, la tendencia a la interacción segmento/segmento es compensada por la interacción segmento/solvente. Para el poliestireno, el ciclohexano es a 34℃ solvente θ.

El comportamiento de la presión osmótica π en soluciones diluidas cuya concentración c (en unidades de $mol.L^{-1}$) puede, describirse con la ecuación de Van't Hoff.

$$\pi = c.RT$$

Si la solución es suficientemente diluida, $c \approx c^*/M$, donde c* es la concentración en $g.L^{-1}$ y M el peso molecular y debería cumplirse que $\pi/c^* = RT/M$. *El peso molecular que se obtiene es un peso promedio sobre todas las especies presentes en la solución, ya que las propiedades coligativas dependen del número total de partículas en la solución*.

Sin embargo, en soluciones de una macromolécula en un solvente dado, no se cumple aún en soluciones muy diluidas (observable si las medidas son de muy buena calidad y alta precisión).

En la Fig. 17.25 se muestran comportamientos observables para una macromolécula en un solvente dado, a distintas temperaturas.

Este comportamiento puede describirse en términos de desarrollo de virial para la viscosidad. Estos desarrollos tienen la forma:

$$\frac{\pi}{c^*} = \frac{RT}{M} + B_2 \cdot c^* + ... \qquad \textbf{17.86}$$

donde B_2 se conoce como segundo coeficiente del virial y, de manera similar a los desarrollos en gases y soluciones (factor de actividad), contienen información sobre los distintos tipos de interacciones que intervienen en las soluciones de macromoléculas. A la temperatura theta, $B_2 = 0$.

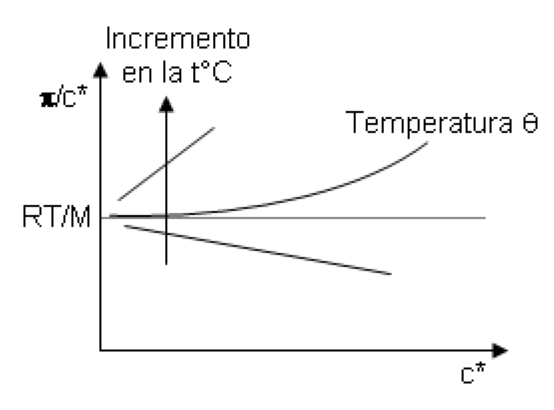


Fig. 17.25: *Dependencia de la relación la presión osmótica a la concentración c en g.dm^{-3}, π/c*, como función de c*.*

El peso molecular que se mide a partir del análisis de las propiedades coligativas de soluciones de macromoléculas se denomina peso molecular número M_n. Este es un promedio de los pesos moleculares de polímeros con distintos grados de polimerización.

17.10.4 Viscosidad de macromoléculas en conformación de ovillo estadístico

En soluciones diluidas, las macromoléculas pueden plegarse sobre sí mismas, dando lugar a la formación de ovillos. Cada ovillo, al desplazarse en la solución, o bien permite que el solvente fluya a través de él o bien engloba moléculas de solvente y se mueve como un todo. En este último caso, la molécula puede considerarse como una esfera de radio efectivo R_{ef} impermeable al resto del solvente. Para este tipo de moléculas, la expresión que obtuvo Einstein derivó la siguiente expresión para partículas esféricas que no interactúan con el solvente:

$$\eta_{sp.} = 2{,}5.\ \phi$$

donde ϕ**,** como se describiera previamente es la fracción del volumen asociado a las partículas del polímero.

La cantidad ϕ puede calcularse de la siguiente manera. Si V es el volumen de la solución que contiene N moléculas de polímero, entonces:

$$\phi = \frac{N}{V}\frac{4}{3}\pi \cdot R_{ef}^{3}$$

R_{ef} también se le denomina radio hidrodinámico.

Como N está vinculado con la masa del polímero, entonces **N/V** puede escribirse:

$$\frac{N}{V} = \frac{N_0}{V}\frac{m}{M}c$$

donde c* = m/V y N_0 es el número de Avogadro, por lo tanto:

$$\eta_r = 2{,}5\frac{N_0}{M}\frac{4}{3}\pi \cdot R_{ef}^3 \qquad \textbf{17.87}$$

En límite para c→0 resulta que $\eta_r \propto \frac{R_{ef}^3}{M}$. Como el tamaño de la macromolécula resulta proporcional a su peso molecular, puede postularse que:

$$R_{ef} \propto M^{\frac{1}{n}} \quad o \quad [\eta] \propto \frac{M^{\frac{3}{n}}}{M} \qquad \textbf{17.88}$$

Por lo tanto,

$$[\eta] \propto M^{\frac{3-n}{n}}$$

y la viscosidad intrínseca se puede escribir como:

$$[\eta] = k \cdot M^a \qquad \textbf{17.89}$$

con $a = \frac{3-n}{n}$. El número **n** debe variar entre 1 y 2, de manera tal que **a** puede variar entre 0,5 y 1, tal como se conoce experimentalmente para polímeros flexibles. Esta relación se conoce como ecuación de Mark-Houwink. Los parámetros k y a dependen del tipo de macromolécula, del solvente y de la temperatura. Los mismos deben ser evaluados experimentalmente para cada sistema, para lo que se requiere contar con pesos moleculares conocidos de las macromoléculas.

Para un ovillo estadístico (esfera) se predice que *a =1/2*. Experimentalmente, para moléculas de forma esférica, los valores más frecuentes se hallan entre 0,5 < a < 0,8. Para macromoléculas rígidas con estructura de α-hélice, a >1.

En la Tabla 17.22 se listan valores de los parámetro de la ecuación de Mark-Houwink de distintas macromoléculas en distintos solventes.

Tabla 17.22: *Parámetros de la ecuación de Mark-Houwink para algunos sistemas seleccionados.*

Macromolécula / polímero	Solvente	t/℃	10^2.k/cm^3.g^{-1}	a
Goma natural	tolueno	25	5	0,67
Polimetil-metacrilato	Acetona	25	0,75	0,70
	Cloroformo	25	0,48	0,80
	Metil-etilacetona	25	0,68	0,72
Poliestireno	Benceno	20	1,23	0,72
	Metil-etilacetona	20-40	3,82	0,58
	Tolueno	20-30	1,05	0,72

Dependiendo de las condiciones de trabajo, la concentración c* suele también expresarse en gramos por 100 ml de solución.

Los parámetros que aparecen en la expresión **$[\ \eta\ ] = K\ M^a$**, **K** y **a** son constantes que caracterizan al sistema solvente-polímero y **M** es la masa molar del polímero. Las constantes **K** y **a** se determinan midiendo los coeficientes de viscosidad de soluciones de polímeros cuyos pesos moleculares se conocen a partir de medidas de presión osmótica o de dispersión de la radiación electromagnética. Con cierta frecuencia, al peso molecular determinado por técnicas viscosimétricas se lo designa como **M_η** .

Los pesos moleculares que se determinan con esta técnica no son siempre muy exactos debido al hecho que la viscosidad de una solución diluida es una función del tamaño de las moléculas y éste no es el mismo aún para moléculas del mismo peso molecular. Este peso molecular **M_η** está relacionado con el siguiente promedio estadístico,

$$M_\eta = \left(\frac{\sum_k N_k M_k^{1+a}}{\sum_k N_k M_k} \right)^{\frac{1}{a}} \qquad \textbf{17.90}$$

donde **a** es el exponente al que se halla elevada la masa molar en la ecuación que la vincula con la viscosidad intrínseca.

Como **a** oscila entre 0,5 y 1 para moléculas de polímeros flexibles, se puede

apreciar que **M_v** está más estrechamente vinculado con **M_w** antes que con **M_n.** Por lo tanto, al evaluar las constantes **K** y **a,** la correlación es mucho más exacta cuando los datos empleados provienen de mediciones de dispersión de la radiación electromagnética.

Las soluciones de polímeros, aún en condiciones de alta dilución, no necesariamente se deben comportar como fluidos newtonianos, es decir, el coeficiente de viscosidad puede ser una función del gradiente de velocidad existente en el líquido. Así se pueden dar situaciones donde el coeficiente de viscosidad como una función de la velocidad de corte γ se comporte de la forma que se muestra en la Fig. 17.6 en la introducción general al tema de viscosidad.

Sin embargo, el grado de orientación depende de la combinación de al menos tres factores, el movimiento térmico de las moléculas, el gradiente de velocidad aplicado y la flexibilidad de la macromolécula. A mayores gradientes de velocidad, menor será el efecto del movimiento térmico y mayor la orientación de las moléculas del polímero. Como consecuencia el coeficiente de viscosidad disminuye y su valor límite correspondería a aquel donde las moléculas se hallen como cadenas altamente orientadas. Sin embargo, cuando el gradiente de velocidad es muy alto, la molécula se puede fracturar en unidades menores.

Considerando los comportamientos I y II que se muestran en la Fig. 17.6, en medidas de coeficientes de viscosidad, conviene trabajar a bajos gradientes de velocidad o bien extrapolando los resultados a gradiente cero.
El flujo de las moléculas de polímero va acompañado de dos tipos de movimientos: la rotación y la traslación de éstas. Como consecuencia de estos movimientos, especialmente la rotación, aparecen fricciones entre los segmentos del polímero por un lado y el solvente por el otro. Esta fricción causa el aumento de la viscosidad comparada con la del solvente puro. (La rotación surge como consecuencia de la perturbación que provoca la molécula sobre las líneas de flujo del solvente. Al estar la molécula interactuando con

líneas de flujo de distintas velocidades, la macromolécula se ve obligada a realizar un movimiento de rotación, que se traduce en una disipación de energía por parte de las moléculas del solvente. Esta disipación de energía está vinculada con la fricción antes mencionada y como consecuencia de ello, la viscosidad del solvente se incrementa).

17.10.5 Ejemplo de aplicación

Ejemplo 1: La viscosidad específica η_{sp} de polivinilpirrolidina (PVP) de masa molar $58x10^3$ $g.mol^{-1}$ ha sido evaluada a distintas concentraciones y temperaturas. Los valores de η_{sp} correspondientes a 25°C se listan en la Tabla 17.22 junto a la viscosidad reducida $\eta_r=\eta_{sp}/c$. Con esta información es posible evaluar la viscosidad intrínseca. Hay dos criterios de evaluación,

a.- Criterio de Huggins, $\frac{\eta_{sp}}{c^*}=[\eta]+k_H[\eta]^2c*$, siendo k_H la constante de Huggins para la sustancia considerada y $[\eta]$ la viscosidad intrínseca.

Esta relación se sustenta en la Ec. 17.84, $[\eta]=\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c}=\nu\cdot v_2$, recordando que ϕ = c.v $_2$. Luego, $[\eta]=\nu\cdot\frac{\phi}{c*}$ o, de manera equivalente, $\phi=\frac{c*}{\nu}[\eta]$.

Reemplazando esta igualdad en la Ec. 17.81 se obtiene

$$\eta_{sp}=\nu\cdot\phi+\kappa\cdot\phi^2+....=[\eta]\cdot c*+\frac{\kappa}{\nu^2}\left(c^*\right)^2[\eta]^2 \qquad \textbf{17.91}$$

Reordenando,

$$\frac{\eta_{sp}}{c*}=[\eta]+\frac{\kappa}{\nu^2}[\eta]^2c^*=[\eta]+k_H[\eta]^2c^* \qquad \textbf{17.92}$$

Esta es la relación de Huggins, donde k_H es un parámetro que debe resultar independiente del solvente y tener el mismo valor para ovillos de forma similar. En buenos solventes, la constante de Huggins toma valores entre 0,2 y 0,4.

b.- Criterio de Kraemer, $\frac{\ln\eta_r}{c*}=\frac{\ln(\eta_{sp}+1)}{c^*}=[\eta]+k_K[\eta]^2c*$, siendo k_K la constante de Kraemer para la sustancia considerada.

Tabla 17.23: *Viscosidad específica y reducida de polivinilpirrolidina en soluciones de etanol y agua. La fracción de volumen de etanol en estas medidas es de 0,05 a 25°C. (Fuente: A. Mehrdad and R. Akbarzadeh, J. Chem. Eng. Data.* ***55*** *(2010), 3720–3724).*

c^*/kg ·m^{-3}	η_{sp}	η_r/m^3.kg^{-1}	$\frac{\ln(\eta_{sp}+1)}{c^*}$/m^3.kg^{-1}
2,02	0,0486	0,0241	0,0235
3,96	0,0969	0,0245	0,0234
6,00	0,1494	0,0249	0,0232
9,89	0,2552	0,0258	0,0230
11,87	0,3113	0,0262	0,0228
13,90	0,3700	0,0266	0,0226
15,99	0,4327	0,0271	0,0225
17,92	0,4946	0,0276	0,0224

Los resultados de estos criterios se muestran en la Fig. 17.26. Aplicando el criterio de Huggins, [η]= 0,02374 m^3.kg^{-1}, mientras que usando el criterio de Kraemer, [η]=0,0236 m^3.kg^{-1}. De la pendiente se calculan las constante k_H y k_K, obteniéndose los valores de 0,395 y -0,124 kg.m^{-3}, respectivamente.

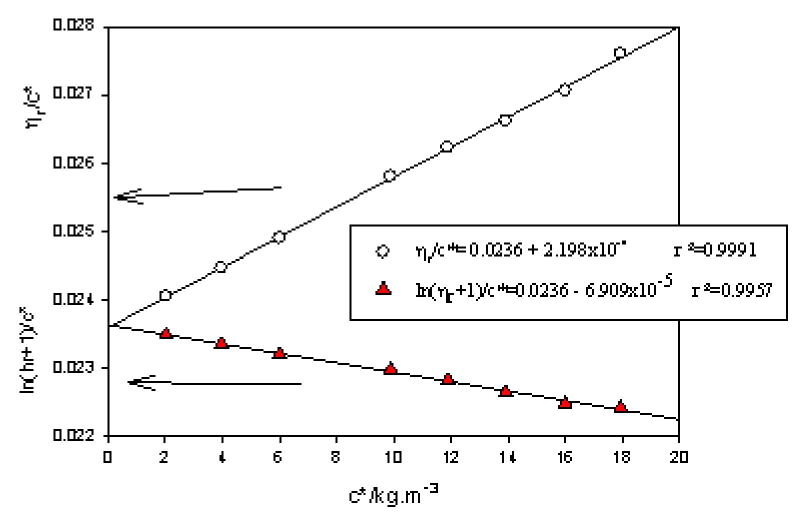


Fig. 17.26: *Diagramas de Huggins y de Kraemer para polivinilpirrolidina (Fuente: A. Mehrdad and R. Akbarzadeh, J. Chem. Eng. Data 2010, 55, 3720-3724)*

Ejemplo 2: En la Tabla 17.24 se presentan resultados en soluciones de dos polímeros de la viscosidad intrínseca (mL.g^{-1}) a 25°C, medidas en un viscosímetro Ubbelohde.

Sistema 1: Poliestireno (PS) en tolueno

Sistema 2: Poliestireno (PMMA) en benceno

Para cada sistema se ha determinado el peso molecular peso M_w.

En la Fig., 17.27 se presentan la representación de la Ec. 17.89 en escala doble logarítmica, esto es

$$\ln[\eta] = \ln k + a \cdot \ln M$$

Tabla 17.24: *Viscosidad intrínseca (mL.g-1) y Mw de PS y PMMA a 25℃. Fuente: D. Chen, H. Wang, L. Lu and X. Wang, European Polymer Journal,* ***36*** *(2000) 2639-2644*

η(PS)/mL.g^{-1}	M_w	η(PPMM)/ mL.g^{-1}	M_w
183,71	510547	40,03	89711
110,39	252888	79,02	219518
120,10	284072	39,15	87126
121,13	287438	51,87	126158
105,26	236822	50,38	121412
119,26	281336	39,61	88475
129,35	314684	28,12	56369
108,18	245931	53,48	131336
121,69	289273	43,64	100505
99,20	218224	33,66	71418
124,73	299287	73,18	198425
117,95	277082		
128,69	312472		
107,20	242864		
124,10	297204		
133,58	328966		
111,63	256814		
124,09	297171		
107,89	245002		
146,77	374593		

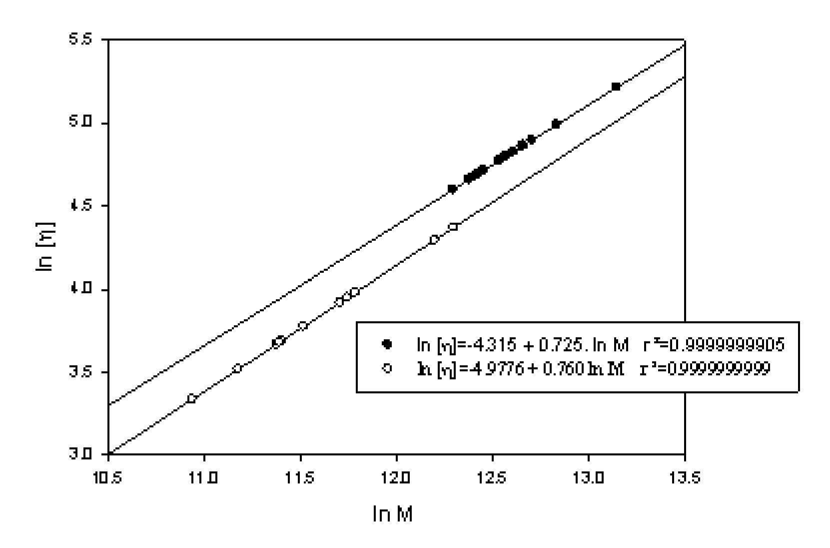


Fig. 17.27: Diagrama doble logarítmico de la ecuación de Mark-Houwink. Sistemas: poliestireno en tolueno (●) y polimetilmetracrilato en benceno (○)

Los parámetros para estos sistemas son:

Sistema 1: k = 0,0134 $mL.g^{-1}$, a = 0,725

Sistema 2: k = 0,00689 $mL.g^{-1}$, a = 0,760

Los valores se pueden comparar con los presentados en la Tabla 17.21.

17.10.6 Determinación del peso molecular de polímeros

La determinación del peso molecular de un polímero presenta algunos aspectos que es conveniente señalar. Las macromoléculas, especialmente las de origen sintético, están constituidas por moléculas de diferentes tamaños y por lo tanto de distintas masas molares. Esta particularidad se denomina polidispersidad de un polímero.

Como consecuencia de la polidispersidad, el peso molecular de un polímero será un promedio sobre moléculas con distintos grados de polimerización. Por lo tanto, el peso molecular de un polímero dependerá de la técnica que se emplee para su determinación. Así, es posible hablar del peso molecular número M_n, el peso molecular peso M_w, etc.

Estas magnitudes se definen de la siguiente manera,

$$M_n = \frac{\sum_k N_k M_k}{\sum_k N_k} \qquad M_w = \frac{\sum_k w_k M_k}{\sum_k w_k} \qquad \textbf{17.91}$$

donde $\mathbf{N_i}$ es el número de polímeros mientras que w_i es el peso de la fracción de polímero con peso molecular M_i. Se puede probar inmediatamente que

$$M_w = \frac{\sum_k N_k M_k^2}{\sum_k N_k M_k} \qquad \mathbf{17.92}$$

El hecho que se obtenga uno u otro valor depende de que la técnica empleada para su determinación esté relacionada con el número de partículas presentes en la solución (propiedades coligativas) o dependa del tamaño del polímero.
En la solución existe una distribución de pesos moleculares. La Fig. 17.29 muestra la fracción de polímeros por unidad de masa molar que tiene peso molecular entre M y M + dM. En la misma se indica aproximadamente $\mathbf{M_W}$;

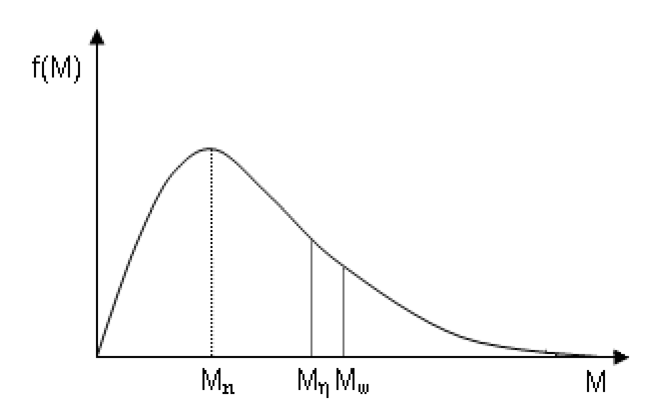


Fig 17.29: *Distribución de pesos moleculares en soluciones de polímeros*

$\mathbf{M_n}$ corresponde al máximo de a distribución. Como consecuencia de las definiciones, a $\mathbf{M_n}$ se le denomina primer momento de la distribución (valor medio), mientras que a $\mathbf{M_W}$ se le llama segundo momento de la distribución de pesos moleculares. Sin embargo, estos no son los únicos momentos de la distribución que se pueden determinar. Así, ciertas técnicas experimentales dan el tercer momento de la distribución $\mathbf{M_Z}$ definido por la Ec. 17.93,

$$M_Z = \frac{\sum_k N_k M_k^3}{\sum_k N_k M_k^2} \qquad \mathbf{17.93}$$

Como puede observarse en estas definiciones, en un sistema polidisperso $\mathbf{M_n}$ y $\mathbf{M_W}$ no son iguales. La igualdad entre ambas magnitudes ocurre solamente

en sistemas monodispersos. Debe señalarse que $\mathbf{M_n}$ es muy sensible al número de moléculas de bajos pesos moleculares, mientras que $\mathbf{M_w}$ lo es respecto de sistemas con moléculas de alto peso molecular.

A la relación $\mathbf{M_w / M_n}$ se le denomina índice de polidispersidad de la mezcla. Para un sistema polidisperso regulado por una distribución de pesos moleculares ("distribución más probable") el valor de esta relación es igual a 2.

Existen distintos tipos de técnicas para la medida del peso molecular como ya se ha señalado anteriormente. Estas se pueden clasificar en grandes rasgos en:

a- Métodos basados en las propiedades coligativas de los polímeros en solución. Estas propiedades están involucradas en la medida de la presión osmótica (osmometría), el aumento ebulloscópico, etc. La osmometría constituye uno de los más precisos para la determinación de $\mathbf{M_n}$. La termodinámica enseña que la presión osmótica de una solución π está relacionada con la concentración y la temperatura a través de la ecuación de van't Hoff: $\pi = c\ R\ T$ donde **c** es la concentración de la sustancia expresada en moles por unidad de volumen (concentración molar). Esta concentración está vinculada con la concentración de peso en volumen **c*** a través del peso molecular de la sustancia disuelta, esto es $\pi = c^*.\ RT/M$

La cantidad π/c^*, llamada presión osmótica reducida, debería ser independiente de la concentración. Sin embargo, las soluciones de polímeros muestran que π/c^* es una función de la concentración **c***. La extrapolación a concentración cero permite determinar $\mathbf{M_n}$.

b- Dispersión de la radiación electromagnética. Este tipo de método permite medir $\mathbf{M_w}$, ya que la intensidad de la radiación dispersada depende del tamaño de las partículas con las que interactúa la radiación, antes que de su número.

c- Ultracentrifugación. Con esta técnica, en principio, el peso molecular que se mide está relacionado con $\mathbf{M_z}$.

d- Viscosimetría. Staudinger fue el primero en observar que la viscosidad de las soluciones de polímeros es una función de su peso molecular. Este método

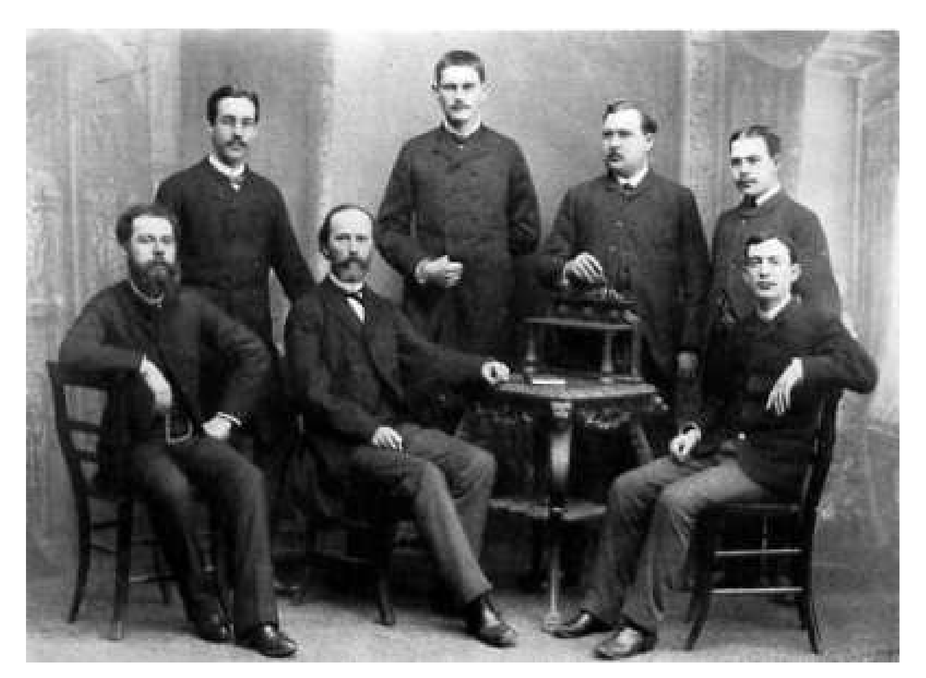
no permite determinar pesos moleculares absolutos, sin embargo, es una técnica sencilla y de fácil ejecución, por lo que se le emplea en trabajos de laboratorio y también con fines técnicos para caracterizar rápidamente los pesos moleculares de estas sustancias.

Nota histórica

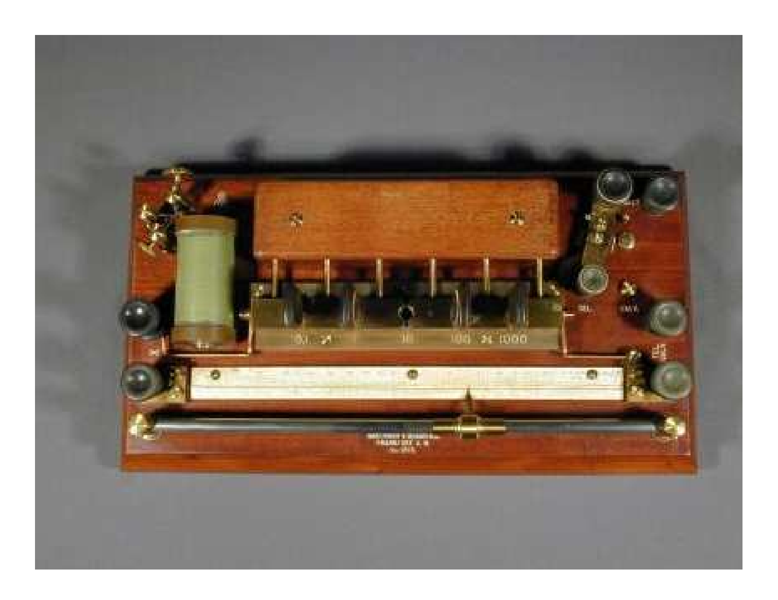
Hermann Staudinger (Alemania 1881-1965), Premio Nobel de Química en 1953 por sus estudios en sistemas macromoleculares, fue el primero en admitir que los polímeros eran moléculas resultantes de la unión covalente de unidades monoméricas (1922). Introdujo el nombre de macromoléculas y del concepto de polimerización. Halló la relación entre la viscosidad y el peso molecular de las macromoléculas.

CAPÍTULO 18

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN SOLUCIONES DE ELECTROLITOS



Friedrich Kohlrausch (sentado al centro) junto a **Svante Arrhenius**, **Walther Nernst** (parados a la derecha) y otros colaboradores (1887).
Fuente: http://www.nernst.de/kohlrausch1887.htm.



Puente de conductividad de corriente alterna desarrollado por F. Kolhrausch.
Fabricado por H&B, Bockenheim b. Frankfurt a.M., 1905

Capítulo 18

Fenómenos de transporte en soluciones de electrolitos

18.1 Conductividad de soluciones de electrolitos - aspectos experimentales

18.1.1 Introducción

Las soluciones de electrolitos, al igual que la que presentan los metales, son capaces de conducir corriente eléctrica bajo un gradiente de potencial.

En ambos casos, la ecuación fenomenológica que describe el transporte de cargas eléctricas por unidad de área transversal y por unidad de tiempo es conocida como ley de Ohm. Realmente dos son las leyes tradicionales debidas a Ohm que describen los fenómenos de conducción eléctrica en soluciones de electrolitos y en conductores sólidos.

18.1.2 Primera ley de Ohm

La resistencia ***R*** que ofrece un conductor a la circulación de corriente es proporcional a su longitud **l** e inversamente proporcional a su sección transversal *A*. La constante de proporcionalidad se define como ***resistencia específica o resistividad*** ρ.

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \qquad \textbf{18.1}$$

La resistencia específica se define como la resistencia de un conductor de longitud y sección transversal unitarias. La unidad de resistencia es el ohm (Ω) y la de resistencia específica Ω.cm. Como unidad, 1 Ω es la resistencia que presenta un material conductor de tal manera que al aplicar una diferencia de potencial de 1 voltio se mide la intensidad de corriente de 1 amperio.

A la inversa de la resistencia se le denomina *conductividad C*.

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho}\frac{A}{\ell} = \kappa \frac{A}{\ell} \qquad \textbf{18.2}$$

Se identifica la conductividad específica o conductibilidad κ con la inversa de ρ. *La conductividad específica es la conductancia que presente un conductor de longitud y sección transversal unitaria*. Esta magnitud, así definida es

independiente de la geometría del conductor y sólo depende de los portadores de la corriente eléctrica a lo largo del conductor.

Las unidades de C y de κ son respectivamente el Siemens (S) (1 S= 1 Ω^{-1}) y $S.cm^{-1}$.

Todas estas magnitudes dependen de la temperatura y de la presión.

18.1.3 Segunda ley de Ohm

Esta ley establece que la intensidad de corriente i es proporcional a la diferencia de potencial V entre los extremos del conductor e inversamente proporcional a la resistencia R que el material ofrece a su paso.

$$i = V/R \qquad \textbf{18.3}$$

Aquí, i es el número de cargas que circulan por el conductor por unidad de tiempo. Reemplazando R por su definición en la Ec. 1, y reordenando para definir la densidad de corriente j = i /*A*, se obtiene

$$j = \kappa \frac{V}{\ell} \qquad \textbf{18.4}$$

En esta expresión aparece el cociente V/l que expresa como cambia el potencial eléctrico por unidad de longitud. Esta relación es, cambiada de signo, el gradiente de potencial eléctrico ∇V. En consecuencia, la Ec. 18.4 describe, en valor absoluto, el flujo de cargas eléctricas por unidad de área y de tiempo. En consecuencia

$$\mathbf{j} = - k.\nabla V \qquad \textbf{18.5}$$

Las relaciones 18.3 a 18.5 son formas equivalentes de la segunda ley de Ohm.

18.1.4 Tipos y características generales de los conductores eléctricos:

Existen dos tipos generales de conductores,

- Metálicos, cuyas características generales pueden resumirse a continuación

✓ el transporte de carga se realiza a través de los electrones, en consecuencia no hay cambios de masa durante el proceso,

✓ son normalmente sólidos, pudiendo ser metales puros, aleaciones o compuestos intermetálicos,

✓ los metales líquidos, como el Hg, Ga, etc. conducen corriente eléctrica

✓ sólidos no metálicos con lustre metálico, como por ejemplo el grafito

- Conductores iónicos o electrolíticos, cuyas características generales pueden resumirse a continuación

✓ llevan asociado transporte de masa durante el proceso,
✓ se presentan en sales iónicas fundidas a altas (por ejemplo, NaCl fundido) o bajas temperaturas (en este caso, líquidos iónicos),
✓ se observan en soluciones de ácidos, bases y sales,
✓ se presentan en soluciones coloidales,
✓ se observan en soluciones de metales alcalinos (Na, K) en amoniaco puro

El general, los conductores metálicos presentan valores muy elevados de conductibilidad comparados con soluciones de electrolitos. Dependiendo de las características físicas y químicas de ambos tipos de conductores, la relación entre ambas conductividades es muy alta, $\frac{C_{metálico}}{C_{electrolitos}} > 10^5 - 10^8$. Esta relación puede ser aún mayor. En la Tabla 18.1 se comparan las conductancias de metales y electrolitos para ejemplificar esta notable diferencia entre ambos tipos de conductores.

Tabla 18.1: *Valores típicos de la conductividad eléctrica de metales y soluciones*

Sistema	k/S.cm^{-1}	t/℃	Sistema	k/S.cm^{-1}	t/℃
Cu(s)	5.8x10^5	20	H_2SO_4 4M	0,75	18
Pb(s)	4.9x10^5	20	KCl 0,1 M	0,013	25
			H_2O	4x10^{-8}	18

La baja conductividad del agua se debe a la baja extensión de la autodisociación en protones e hidroxilos.
El efecto de la temperatura es diferente para ambos tipos de conductores. En general, la conductancia de metales disminuye con el incremento de la temperatura, mientras que es opuesto al que se observa en las soluciones de electrolitos.

18.2 Leyes de Faraday

M. Faraday (Inglaterra, 1791-1867) observó que el pasaje de corriente eléctrica a través de una solución que contiene ácidos, bases o sales disueltas, induce cambios químicos detectables en la región catódica y anódica. Los resultados se agrupan y discuten en el marco de las conocidas leyes de Faraday.

Primera ley de Faraday: La masa de material w que se desprende o disuelve en los electrodos de la celda electrolítica es proporcional a la cantidad de electricidad q = i.t que circula por la misma, es decir $w \propto q$. La cantidad de electricidad expresa el número de culombios que circulan en dicho intervalo de tiempo, mientras que la constante de proporcionalidad se define como el equivalente electroquímico k_e

$$w = k_e.\, q \qquad \textbf{18.6}$$

El equivalente electroquímico se determina evaluando la masa que se deposita o disuelve ante el pasaje de un culombio.

Segunda ley de Faraday: Si dos o más celdas electrolíticas se conectan en serie, relación de las masas de sustancia que se depositan o disuelven en cada electrodo el proporcional a los equivalentes químicos *E* de cada una de ellas, verificándose *para cualquier par de electrodos en distintas celdas la relación,*

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{E_1}{E_2} \qquad \textbf{18.7}$$

Esta es una ley fundamental, *pues establece que la cantidad de electricidad que circula a través de distintas celdas electrolíticas conectadas en serie es la misma, y expresa la conservación de la carga eléctrica.*

Reordenando la Ec. 18.7, y generalizando para electrodos conectados en serie, y reordenando la Ec. 18.7, se verifica que

$$\frac{w_1}{E_1} = \frac{w_2}{E_2} = ... = \frac{w_n}{E_n} = \textit{número de equivalentes}$$

Por lo tanto, esta relación expresa que ante el pasaje de la misma cantidad de electricidad, desaparecen o se forman en cada una de las hemiceldas la misma cantidad de equivalentes de sustancia.

Combinando las Ec. 18.6 y 18.7, se obtiene

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{E_1}{E_2} = \frac{k_{e,1}}{k_{e,2}} \qquad \textbf{18.8}$$

Reordenando la relación $\frac{E_1}{E_2} = \frac{k_{e,1}}{k_{e,2}}$ en la Ec. 18.8 se obtiene,

$\frac{E_1}{k_{e,1}} = \frac{E_2}{k_{e,2}} = ... = \frac{E_n}{k_{e,n}} = K$, donde K es una constante universal pues no depende de la naturaleza de los materiales empleados en las hemiceldas. Introduciendo $k_e = \frac{E}{K}$ en la ecuación 18.6, se obtiene $w = E\frac{q}{K}$. La constante K es la cantidad de electricidad requerida para que en cada electrodo se disuelva o deposite un equivalente gramo de sustancia. Esta constante se conoce como el número de Faraday, *F* que corresponde a 96493 culombios. Si e_0 es el valor de la carga elemental, F es el número de cargas elementales que existen en un mol de electrones.

$$F = N_0.e_0$$

En consecuencia, la carga elemental es $e_0 = F/N_0 = 1{,}602x10^{-19}$ culombios.

La expresión combinada de dos leyes de Faraday adopta la forma conocida (Ec. 18.9)

$$w = E\frac{q}{F} \qquad \textbf{18.9}$$

El equivalente electroquímico puede obtenerse midiendo la masa de un metal que se disuelve o deposita en un electrodo cuando se hace circular una corriente de intensidad i durante un cierto tiempo t.

Para el metal Ag, k_e = 1,118 g/culombio, y el peso atómico de este metal es 107,88 y su valencia z = 1. Luego, *F* ≈ 96.500 culombios/mol. Este valor se adoptará para los cálculos posteriores.

Un resultado práctico de la segunda ley es la construcción de culombímetros para conocer la cantidad de electricidad que circula en una celda electrolítica. En general, la medida de la intensidad de corriente está sujeta a fluctuaciones normales durante el experimento. En lugar de emplear un amperímetro para la medida de la corriente, en el circuito se intercala en serie una celda que se

llama *culombímetro*. Se mide por pesada los cambios de masa en los electrodos que experimenta esta celda durante el experimento, y se determina el número de moles o de equivalentes depositados o disueltos. Como las pesadas se realizan con alta precisión, la determinación de la cantidad de electricidad tiene también una exactitud superior a la que se obtiene con un amperímetro.

18.3 Conducción en soluciones de electrolitos

18.3.1 Medida de la resistencia y la conductancia específica de un electrolito

La resistencia de una solución de un electrolito se mide empleando un puente de conductividad, cuyo principio está basado en el puente de Wheastone. Las diferencias fundamentales con un puente de Wheastone convencional, radica en la necesidad de trabajar con corriente alterna de alta frecuencia para disminuir los fenómenos de polarización que siempre están presentes en este tipo de medidas en soluciones de electrolitos los que se vuelven significativamente importantes cuando las mismas se realizan con corriente continua.

Otros factores que deben considerarse, están relacionado con la celda en sí misma. La celda se construye con placas de platino platinado. El platinado se obtiene electrolizando una solución de ácido cloroplatínico ($PtCl_4H_2$) sobre una superficie de platino en condiciones de densidad de corriente perfectamente controladas. Este depósito cumple distintas funciones, pero una de ellas es disminuir los efectos de polarización por concentración durante el proceso de medida. Como se trabaja con corriente alterna, y la celda se construye con dos placas de platino separadas a una cierta distancia entre ellas, la combinación de una resistencia (originada principalmente en la solución) y el comportamiento o como capacitor de la celda, se comporta como una inductancia que debe considerarse en el diseño del equipo. En general, este efecto se compensa intercalando en la resistencia de medida un capacitor variable (externo o que se ajusta internamente) para compensar los potenciales errores de medida por la presencia de corrientes parásitas.

La relación $\frac{\ell}{A}$ se conoce como constante de celda, k_c. Su determinación es esencial en todas las determinaciones previas a la medida de conductividad específica. La misma se realiza trabajando con soluciones de concentración definida de una sustancia patrón, normalmente KCl, cuyas conductividades específicas a la temperatura de trabajo (a presión de 1 atm) son conocidas. Previamente, el KCl(s) se debe secar entre 105 y 120℃. En la preparación de sus soluciones acuosas debe trabajarse con agua que presente una conductividad menor a 3 μS en soluciones 1 M de KCl e inferiores a 1 μS en soluciones 0,01 M de esta sal. Se mide la resistencia o la conductividad, dependiendo del tipo de instrumento empleado y se evalúa dicha constante aplicando la primera ley de Ohm. En general, la elección de las concentraciones es crítica al momento de la determinación, ya que por propagación de errores, éstos tienden a ser muy altos en los límites de la escala de resistencia (escala lineal) o de conductividad (escala logarítmica).

La conductividad de las soluciones patrones se conocen con detalle en la literatura. Estas han sido medidas con mucha precisión en instrumentos cuyas constantes de celdas han sido determinadas empleando Hg como material conductor a la temperatura de trabajo.

El control de temperatura es esencial. La comparación de conductividades de soluciones que han sido medidas a distintas temperaturas no es viable. Normalmente, las celdas de trabajo vienen acompañadas de instrucciones y de ecuaciones empíricas a ser empleadas en caso de no trabajar a la temperatura recomendada para la calibración.

18.3.2 Aspectos generales asociados con la conducción eléctrica en soluciones de electrolitos

La resistencia de las soluciones de electrolitos es una función de la concentración, el tipo de electrolito, solvente, temperatura y presión de trabajo.

A una dada temperatura, presión y solvente, se observa que la resistencia (R) disminuye con la concentración del electrolito. Como la conductividad C = 1/R, y la conductividad específica κ se incrementa con la concentración.

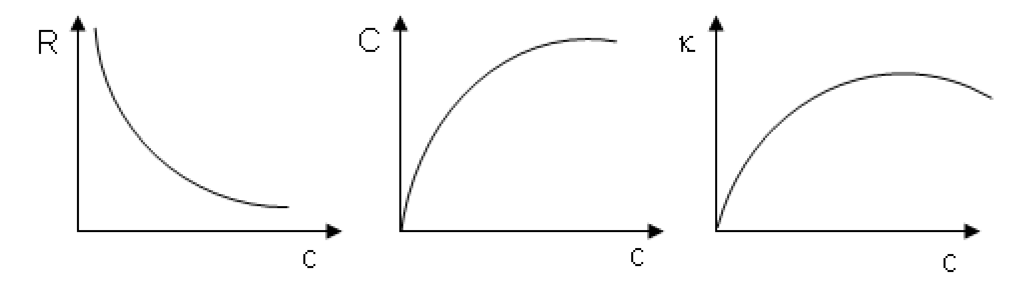


Fig. 18.1: *Comportamiento de la resistencia, la conductancia y la conductividad específica como función de la concentración*

En la Figura 18.2 se muestran comportamientos de la conductividad específica para distintos tipos de electrolitos en soluciones acuosas. El comportamiento experimental, muestra que k aumenta con la concentración, siendo relativamente lineal a bajas concentraciones (c < 0,1 M), pero a altas concentraciones, (c>3 M o N) tiende a disminuir la velocidad de crecimiento, y para todos los sistemas pasa por un máximo y para disminuir lentamente con la concentración. Un caso interesante lo conforman las soluciones de H_2SO_4 en agua, como consecuencia de la existencia de varias especies conductoras en la solución y a muy altas concentraciones la formación de especies complejas (c ≈ 20 N).

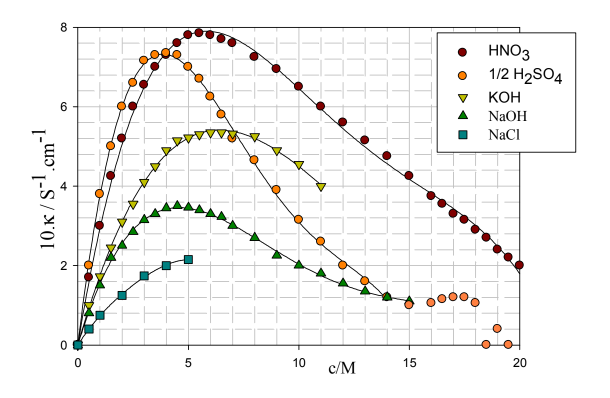


Fig. 18.2: *Dependencia de la conductividad específica de electrolitos en soluciones acuosas a 18°C. La conductividad específica del H_2SO_4 se expresa en equivalentes por litro de solución.*

En la Tabla 18.1 se listan valores de κ a distintas concentraciones y temperaturas para soluciones acuosas de KCl.

Tabla 18.1: *Dependencia de la conductividad específica con la concentración y t℃ en soluciones acuosas*

κ/Sm^{-1}			
c/M	0℃	18℃	25℃
0,01	0,07736	0,1220	0,1409
0,1	0,7137	1,1167	1,286
1,0	6,571	9,783	11,130

La Tabla 18.1 permite inferir que en soluciones diluidas, el aumento de un factor 10 en la concentración trae aparejado un incremento aproximadamente proporcional en la conductibilidad. También, para soluciones de la misma concentración, el incremento de la temperatura implica un incremento en esta magnitud.

18.3.3 Conductividad molar (Λ_m)

Los estudios iniciados en 1853 por Johann W. Hittorf (1824-1914) sobre la conductividad de soluciones de electrolitos, y continuados entre 1860 y 1870 por Friedrich W.G. Kohlrausch (1840-1910), le permitieron posteriormente a S. Arrhenius desarrollar las bases de las teorías que sustentaron el desarrollo de este campo.

En 1878, Kohlrausch comprendió que el estudio de la conductividad específica no era la magnitud adecuada para comprender el comportamiento de las soluciones de diferentes electrolitos, particularmente a altas concentraciones. *La conductividad específica aumenta con la concentración de partículas conductoras.* Kohlrausch, aceptando las sugerencias de Robert Lenz (1833-1903), propuso la introducción de una magnitud en la cual deberían existir compensaciones por diferencias en las concentraciones en el comportamiento de las conductividades de soluciones de electrolitos.

Si se fija en un mol el número de partículas de electrolito cuya conductividad se desea medir, y este se encuentra disuelto en una solución de volumen v, de manera que la concentración resultante sea c moles por litro (M), y esta solución se coloca entre dos placas conductoras separadas 1 cm de distancia entre sí (Fig. 18.3), el valor de la conductancia que se debe medir en estas

condiciones se denomina conductividad molar.

$$C = \Lambda_m = \kappa \frac{A}{\ell} \qquad \textbf{18.10}$$

Como v = *A.ℓ*, el área cubierta por la solución es numéricamente igual a v. Luego,

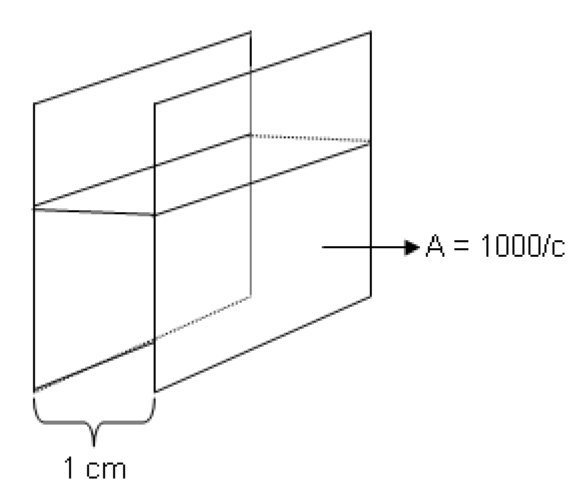


Fig. 18.3: *Esquema compatible con la definición dada por la Ec. 18.10. El área de contacto entre la solución y el electrodo coincide numéricamente con el volumen de la solución que contiene 1 mol de electrolito.*

Del análisis de la Fig. 18.3, la Ec. 18.10 puede escribirse como $\Lambda_m = \kappa \cdot v$, donde v es volumen por mol, numéricamente igual al área de contacto entre la solución y las paredes de los electrodos. Si la concentración se expresa por unidades de molaridad, v = 1000/c. Luego, la ecuación se expresa como

$$\Lambda_m = \kappa \frac{1000}{c} \qquad \textbf{18.11.a}$$

Si la concentración se expresa en moles por dm^3, la Ec. 18.11a adopta la forma

$$\Lambda_m = \kappa \frac{1}{c} \qquad \textbf{18.11.b}$$

La unidad de la conductividad molar es $S.cm^2.mol^{-1}$.

La constante de celda en esta definición es variable, a diferencia de la correspondiente a la conductividad específica. Si se disuelve 1 mol de

electrolito en v cm^3, el área cubierta es de 1000 cm^2. Si la solución es 2 M, hay que incorporar solamente un volumen de 500 cm^3 para que tener 1 mol de electrolito entre las dos placas. Finalmente, si la solución es 0,5 M, se requiere un volumen v de 2000 cm^3 para contener 1 mol de la sal. En cada caso, las constantes de celda que satisface la Ec. 18.10 valen 1000, 500 y 2000 cm^{-1}, respectivamente.

La IUPAC adoptó la definición de conductividad molar frente a la de conductividad equivalente (Λ_e), donde en lugar de emplear un mol del electrolito, se trabaja sobre la base del concepto de equivalente. Λ_e se continúa empleando en distintos campos de la química. Así para electrolitos 1:1 valentes, como NaCl, $\Lambda_m = \Lambda_e$, mientras que para electrolitos 2:2 valentes, como $CuSO_4$, que contiene dos equivalentes por mol, ½ Λ_{CuSO4} es idéntico a la Λ_{mCuSO4}.

18.3.4 Dependencia de la conductividad molar con la concentración

La conductividad molar depende para un electrolito, del tipo de solvente en el que se ha disuelto, la temperatura de trabajo y la presión.

La conductividad molar disminuye con el aumento de la concentración.

En el caso de soluciones acuosas, el comportamiento de la conductividad molar puede presentar dos tipos generales de comportamiento: existen electrolitos para los cuales la conductividad molar no se modifica apreciablemente con cambios de dos o tres órdenes de magnitud en la conductividad molar, mientras que en otros, en los mismos intervalos de concentraciones, esta propiedad sufre cambios significativos. Aquellos que presentan el primer tipo de comportamiento se los denomina *electrolitos fuertes* (en agua) y los que presentan el segundo tipo de comportamiento *electrolitos débiles*. Entre los electrolitos fuertes se agrupan las soluciones de ácidos (HCl, HNO_3, NaOH, KCl, NaCl, acetato de sodio, etc.), mientras que ácidos orgánicos como el acético, prociónido, se agrupan entre los llamados electrolitos débiles.

En la Tabla 18.2 se presentan resultados experimentales observados en soluciones de HCl y de ácido acético.

Tabla 18.2: (a) *Conductividades molares de soluciones acuosas de HCl* **(b)** *CH_3COOH a 25℃. La conductividad molar se expresa en $S.cm^2.mol^{-1}$.*

a.- HCl

10^4 c /M	0,28408	0,81181	1,7741	3,1386	5,9146	7,5404	15,763	18,777
Λ_m	425,13	424,87	423,55	423,54	423,55	421,78	420,00	419,76

b- CH_3COOH

10^4 c /M	0,2801	1,5321	10,283	24,140	59,115	128,83	523,03
Λ_m	210,38	112,05	48,146	32,217	20,962	7,358	7,202

Obsérvese que el aumento de la concentración desde $0,2408x10^{-4}$ hasta $5,9146x10^{-4}$ en soluciones de HCl, la conductividad molar disminuyó un 0,2%, mientras que para las soluciones de CH_3COOH, en un intervalo similar de concentraciones, la conductividad disminuyó un 20% aproximadamente. En la Fig. 18.4 se presenta el comportamiento gráfico de Λ_m como función de la concentración. Kohlrausch mostró que en el caso de electrolitos fuertes, Λ_m es una función lineal de $\sqrt{c}$. Este comportamiento, comparado con el caso de electrolitos débiles se muestra en la Fig. 18.5.

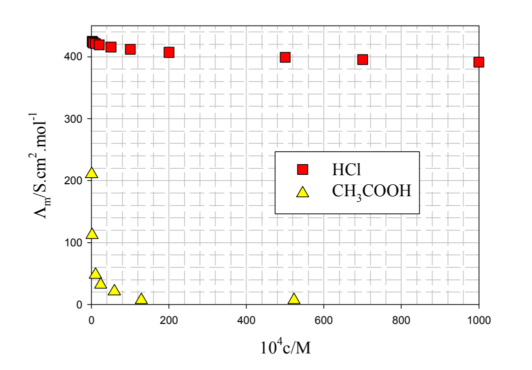
Se define como conductividad molar a dilución infinita ($\Lambda^0{}_m$) al valor que se obtiene de extrapolar las medidas de conductividades molares a $c \rightarrow 0$. Este valor es una propiedad característica del electrolito en el solvente dado, a la temperatura y presión de trabajo.

La pendiente K por su parte depende del electrolito en cuestión y del solvente de trabajo en esas condiciones de temperatura y presión.

Obsérvese que para electrolitos fuertes, como el HCl,

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K \cdot \sqrt{c} \qquad \textbf{18.12}$$

A la ecuación 18.12, suele llamarse ley de Kohlrausch.



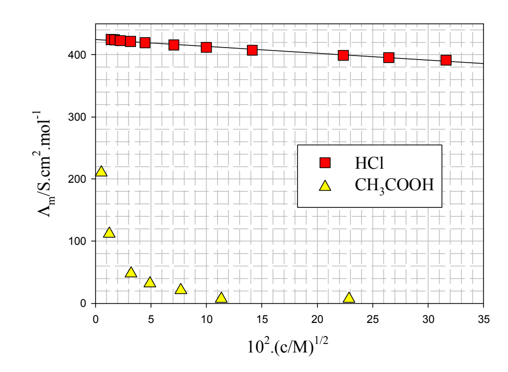


Fig. 18.5: *Dependencia de Λ_m en soluciones acuosas de HCl y CH_3COOH a 25°C como función de la concentración y de la raíz cuadra de la concentración*

El efecto del solvente sobre $\Lambda^0{}_m$ muestra que a mayor viscosidad del medio, menor es el valor de esta magnitud. En general se observa que $\Lambda^0{}_m \propto 1/\eta$, de manera que en forma aproximada $\Lambda^0{}_m\ \eta \approx$ constante. Esta relación se conoce como *regla de Walden*.

Finalmente, el efecto de la presión en soluciones acuosas de electrolitos fuertes, a temperatura constante, está relacionado con la disminución de la viscosidad con el aumento de la presión. Esto trae aparejado un aumento de la conductividad molar a temperaturas menores que 50°C.

18.3.5 Ley de Kohlrausch de migración independiente de los iones

En el clásico trabajo publicado en 1878 por F. Kohlrausch y August Grotrian (1847-1921), se describe por vez primera que la diferencia de conductividades molares de distintas soluciones de electrolitos preparadas con sales de sodio y potasio por el otro, por ejemplo NaCl, KCl, $NaNO_3$, KNO_3, etc., las diferencias entre las respectivas conductividades molares a dilución infinita, $\Lambda^0{}_{m,NaCl}$ - $\Lambda^0{}_{m,KCl}$, era constante a la temperatura de trabajo e independiente de la naturaleza del anión. Este comportamiento sentó las bases de la *ley de migración independientes de los iones*. En la Tabla 18.3 se presentan valores de conductividades equivalentes (expresadas en S.cm^2.equivalente^{-1})

Tabla 18.3: *Análisis de la diferencia de $\Lambda^0{}_m$ que contienen iones comunes y distintos contraiones. La última columna muestra una diferencia constante que resulta independiente de la naturaleza del contraión. Los valores de $\Lambda^0{}_m$ están medidos a 25℃ en soluciones acuosas.*

Electrolito 1	$\Lambda^0{}_{m1}$	Electrolito 2	$\Lambda^0{}_{m2}$	$\Lambda^0{}_{m2}-\Lambda^0{}_{m1}$
KCl	149,65	NaCl	126,45	23,4
KNO_3	144,96	$NaNO_3$	121,56	23,4
½ (K_2SO_4)	153,52	½ (Na_2SO_4)	130,12	23,4

Este comportamiento es general. La ley de migración independiente de los iones, establece que cada ión contribuye a la conductividad molar a dilución infinita en una cantidad que es independiente de la naturaleza del contraión en la solución.

Al estudiar las entalpías de hidratación de electrolitos, se observó un comportamiento similar. A diferencias de entalpías de hidratación a dilución infinita con de electrolitos del tipo M_1X y M_2X era independiente la naturaleza del contraión X, tal como se puede observar en la Tabla 14.8 del Capítulo 14.

18.4 Número de transporte. Conductividad molar iónica

Aunque se debe a Arrehnius (1887) el haber desarrollado una teoría general para explicar el comportamiento de las soluciones de electrolitos, numerosos estudios se realizaron desde 1834 como consecuencia del trabajo de M. Faraday que sentara las bases de las dos leyes ya analizadas. Durante muchos años, se aceptaba que un electrolito como NaCl debía estar presente como "molécula" en la solución. La electrolisis se explicaba admitiendo la disociación de la sal como consecuencia de la corriente. Faraday admitía la idea de cationes y de aniones como especies en tránsito durante el flujo de corriente.

En 1857, Clausius sugirió que, como consecuencia de las colisiones permanentes entre las partículas del medio, una fracción muy pequeña de la sal podría hallarse disociada en iones, y estos iones debían participar en el proceso de transporte de carga.

Se debe a J. Hittorf (Alemania, 1824-1914) la introducción del concepto de ***número de transporte***, quien observó que durante la electrolisis, aparecían

cambios significativos en la concentración en las regiones catódicas y aniónicas. Hittorf atribuyó estos cambios a que los iones debían moverse en la solución con distintas velocidades en presencia del campo eléctrico existente en la solución cuando circula corriente. Esta velocidad debe ser proporcional a la intensidad del campo ($|\mathbf{E}|$) o gradiente de potencial electrostático, y admitiendo un gradiente constante entre electrodos separados a la distancia L, entonces ($|\mathbf{E}|$ = V/L). La constante de proporcionalidad se denomina ***movilidad u***, de manera que $v_{ión} = u_{ión}.|\mathbf{E}|$.

El concepto de número de transporte se trató sin entrar en demasiados detalles al discutir pilas de concentración (§15.21 del Capítulo 15).

La movilidad es la velocidad en $m.s^{-1}$ que adquiere el ión en un campo eléctrico de 1 $voltio.m^{-1}$. Por lo tanto, su unidad es $m^2.voltio^{-1}.s^{-1}$. Esta magnitud se suele llamar *movilidad electroquímica*.

Durante una electrólisis, los iones positivos o cationes migran al cátodo, mientras los iones negativos o aniones hacia el ánodo. La cantidad de carga total (q) que se desplaza en la solución es la suma de las contribuciones de ambos tipos de iones, cationes (q_+) y aniones (q_-). Esta debe ser igual a la cantidad de carga que circula externamente por el circuito. Esto es, $q = q_\oplus + q_\ominus$.

La carga que transporta el ión k-ésimo (q_k) está relacionada con la concentración de partículas ($\tilde{n}_k$) de carga $z_k e_0$, donde e_0 es la carga elemental ($e_0=F/N_0$). Entonces $q_k = (\tilde{n} \cdot z_k \cdot e_0)(A \cdot \vee_k t)$, donde el factor $\tilde{n} \cdot z_k \cdot e_0$ representa la concentración de cargas de la k-ésima especie, mientras que el factor $A \cdot \vee_k t$, representa el elemento de volumen de sección transversal A y de arista $\vee_k t$.

La carga total q es

$$q = \sum_k (\tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0)(A \cdot \vee_k t) \qquad \textbf{18.13a}$$

La intensidad de corriente es la cantidad de carga que circula por unidad de tiempo, $i = i_\oplus + i_\ominus$. Si el ión se desplaza con una velocidad v_k, y atraviesa una sección transversal del conductor, entonces, el número de partículas de carga z_k que atraviesan el área *A* en la unidad de tiempo, está dado por $i_k = (\tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0)(A \cdot \vee_k t)$

La intensidad de corriente es la suma algebraica sobre todas las especies

$$i = \sum_k \left(\tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0\right)\left(A \cdot \vee_k\right) \qquad \textbf{18.13b}$$

En términos de la movilidad $u_k = v_k/|\mathbf{E}|$, se obtiene $i_k = \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0 \cdot u_k \cdot A \cdot |E|$. Por lo tanto, la Ec. 18.13b se puede escribir de la siguiente manera

$$i = \sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0 \cdot u_k \cdot A \cdot |E| \qquad \textbf{18.13c}$$

Se define como número de transporte t_k, a la fracción de la carga total que es transportada por el k-ésimo ion. Luego, es posible expresar el número de transporte en términos de todas las magnitudes que aparecen en las ecuaciones previas.

$$t_k = \frac{q_k}{q} = \frac{i_k}{i} = \frac{\tilde{n}_k \cdot z_k \cdot \vee_k}{\sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot \vee_k} = \frac{\tilde{n}_k \cdot z_k \cdot u_k}{\sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot u_k} = \frac{c_k \cdot z_k \cdot u_k}{\sum_k c_k \cdot z_k \cdot u_k} \qquad \textbf{18.14}$$

En la Ec. 18.14 se han simplificado los factores comunes y c_k es la concentración de la k-ésima especie. Para electrolitos $z_\oplus = |z_\ominus|$, en los cuales se cumple que $\tilde{n}_\oplus = \tilde{n}_\ominus$

$$t_k = \frac{\vee_k}{\sum_k \vee_k} = \frac{u_k}{\sum_k u_k} \qquad \textbf{18.15a}$$

Si la solución consta de un solo tipo de electrolito

$$t_+ = \frac{q_\oplus}{q_\oplus + q_\ominus} = \frac{\vee_+}{\vee_\oplus + \vee_\ominus} = \frac{u_+}{u_\oplus + u_\ominus} \qquad \textbf{18.15b}$$

$$t_\ominus = \frac{q_\ominus}{q_\oplus + q_\ominus} = \frac{\vee_\ominus}{\vee_\oplus + \vee_\ominus} = \frac{u_\ominus}{u_\oplus + u_\ominus} \qquad \textbf{18.15c}$$

Además, debe cumplirse que

$$t_\oplus + t_\ominus = 1 \qquad \textbf{18.16}$$

18.4.1 Determinación del número de transporte

El número de transporte de una especie cargada puede determinarse mediante dos métodos muy generales,

- ✓ Método de Hittorf
- ✓ Método del límite móvil

También puede estimarse a partir de mediciones de FEM de pilas de concentración con y sin transporte como se discutió en la §15.21 del Capítulo 15.
En los siguientes párrafos e discutirán los principios de los dos primeros métodos.

18.4.1.a Método de Hittorf

Este método se basa en las observaciones realizadas por J.W. Hittorf, quien entre 1853 y 1859 estudió las propiedades conductoras de las soluciones, describió que los iones viajaban a distintas velocidades y esto estaba asociado con los cambios de concentración en las regiones anódicas y catódicas durante una electrolisis. Estos cambios de concentración están estrechamente asociados con alguno de los números de transporte, dependiendo del tipo de electrodos empleados:

- ✓ *Tipo I o de primera especie*: Para electrodos que implican un proceso redox del tipo

$$M^{+z} + ze^{-} \rightarrow M$$

los cambios de concentración que se observan son proporcionales al número de transporte del contraión, en este caso el anión. Por ejemplo, Ag/$AgNO_3$.

- ✓ *Tipo II o de segunda especie*: Si el proceso involucra una reacción del siguiente tipo

$$MX(s) + e^{-} \rightarrow M + X^{-}$$

entonces los cambios de concentración que se observan dependen del número de transporte del catión que aporta la sal soluble. Este electrodo siempre está sumergido en una solución que contiene un electrolito inerte con el anión común. Por ejemplo, Ag/AgCl(s)/KCl.

Considere que se realiza una electrolisis en una celda electrolítica conformada por electrodos de Ag/Ag^+. La celda se escribe

cátodo – + ánodo
Ag /$AgNO_3$(c)/ Ag

El dispositivo para realizar estas mediciones consta al menos de tres secciones

o regiones, catódica, anódica e intermedia, tal como se esquematiza en la Fig. 18.6. La región intermedia debe diseñarse con mucho cuidado para que en la misma no ocurran cambios de concentración. La celda más simple consta de una sola región intermedia, pero en mediciones de precisión puede constar de dos o más regiones. La circulación de corriente genera corrientes térmicas que pueden producir un mezclado con las regiones contiguas a la intermedia, alterando la calidad de las mediciones. Por este motivo, la electrolisis debe realizarse con mucho cuidado, controlando la temperatura y empleando una baja intensidad de corriente (1 mA).

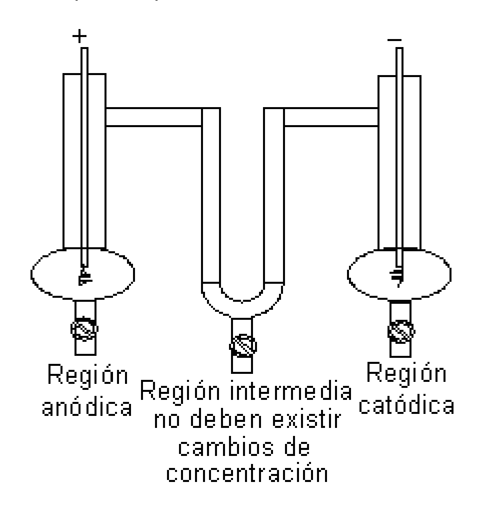


Fig. 18.6: *Esquema de una celda de Hittorf con un único vaso intermedio.*

En estos experimentos, debe medirse la concentración inicial de las soluciones a ser electrolizadas. Finalizada la misma, se descargan volúmenes de soluciones de las tres regiones, previa interrupción de la corriente, y se miden los cambios de concentración detectados en soluciones tomadas en el cátodo y en el ánodo. Si en la región intermedia se verifican cambios de concentración las mediciones deben rechazarse y repetirse el experimento.

Las titulaciones se realizan siempre sobre soluciones cuyas masas se conocen con precisión. Justamente, este procedimiento analítico puede ser la principal causa de error experimental por la cantidad de etapas involucradas en la preparación de soluciones y en la toma de muestra.

Si los electrodos son del tipo I, como es el caso elegido, **en el ánodo debe observarse un aumento de la concentración de la solución**, ya que la

oxidación involucra la formación de cationes, una fracción de los cuales migra al cátodo y, una cantidad equivalente de aniones debe ingresar desde la región intermedia para mantener la electroneutralidad de la solución. **En el cátodo, la reducción conduce a una disminución de la concentración de la solución**, compensada parcialmente por el ingreso de cationes desde la región intermedia y la migración de aniones desde el cátodo hacia el ánodo.

Si los electrodos son del Tipo II, **en el ánodo debe observarse una disminución de la concentración del electrolito inerte**, debido a que la oxidación del metal implica una disminución del anión por precipitación, mientras que **en el cátodo ocurre el proceso opuesto, es decir, la concentración del electrolito inerte se incrementa**. Las migraciones de cationes y aniones del electrolito inerte permiten mantener la electroneutralidad de las soluciones catódicas y anódicas.

El análisis de los procesos que tienen lugar en el sistema elegido, debe realizarse con el apoyo de las leyes de Faraday.

✓ *Región anódica*:

Frente al pasaje de q culombios, en el ánodo se disuelve una cantidad masa de plata para dar iones plata. Esta masa está dada por la ecuación $m_{\oplus} = M.q/F$, donde M es el peso atómico de la plata. En consecuencia, el número de moles de iones plata que se incorpora en el ánodo $n_{\oplus} = q/F$.

✓ *Región catódica*:

Un análisis similar al realizado previamente, muestra que el número de moles de iones plata que se reducen va asociado con una disminución de la concentración en esta región. Así el número de moles de cationes que se descargan es $-n_{\oplus} = q/F$, donde el signo menos indica cuantos moles de plata desaparecen de la solución.

✓ *Región intermedia*:

Durante la electrolisis, la cantidad de electricidad que circula por el circuito externo es igual a la que se transporta en el seno de la solución, de manera tal

que q = $q_\oplus + q_\ominus$. Esto significa que la cantidad de electricidad transportada por los aniones ingresa desde el cátodo a la región intermedia y la misma cantidad va desde la zona intermedia al ánodo, y simultáneamente, $q_\oplus$ culombios ingresan desde la región anódica a la intermedia y de ésta salen a la catódica. El efecto neto es que no debe haber cambio en la concentración en esta región.

Por lo tanto, la cantidad de moles de iones plata que son transportados desde la región catódica a la anódica es $n_\oplus = q_\oplus/F$ y para los aniones $n_\ominus = q_\ominus/F$.

Los balances netos pueden resumirse en el siguiente cuadro,

Región anódica	**Región intermedia**	**Región catódica**
Ag / $AgNO_3$	$AgNO_3$	$AgNO_3$/Ag
Se forman k_e.q/M moles de iones Ag^+		**Se descargan** -k_e.q/M moles de iones Ag^+
Migran $k_e.q_\oplus$/M moles de iones Ag^+ hacia la región intermedia contigua	$q_\oplus$ culombios ∝ $n_\oplus$ moles de plata migran hacia a través de esta región desde el ánodo al cátodo	Ingresan por migración $k_e.q_\oplus$/M moles de iones Ag^+ desde la región intermedia contigua a esta
$k_e(q-q_\oplus)$/M moles de iones Ag+ **permanecen** en la región anódica = número de moles de iones nitrato que ingresan desde la región intermedia contigua	$q_\ominus$ culombios ∝ $n_\ominus$ moles de nitratos migran hacia a través de esta región desde el cátodo al ánodo.	La concentración de iones plata **disminuye** en $k_e(q-q_\oplus)$/M moles = número de moles de iones nitrato que migran hacia la región intermedia contigua

El número de transporte del ión plata por definición es:

$$t_\oplus = \frac{q_\oplus}{q} = \frac{\textit{Número de moles de iones } Ag^+ \textit{ que migran}}{\textit{Número de moles disueltos o depositados en los electrodos}}$$

El incremento del la concentración de $AgNO_3$ en el ánodo está relacionado con el número de transporte del ión nitrato, pues

$$\frac{k_e \frac{q-q_\oplus}{M}}{k_e \frac{q}{M}} = 1 - \frac{q_\oplus}{q} = 1 - t_\oplus = t_\ominus$$

Luego, evaluando el incremento de concentración en la región anódica

$$t_{\oplus} = 1 - \frac{n_{\oplus}}{n} = \frac{n - n_{\oplus}}{n} \qquad \textbf{18.17}$$

Un análisis de estos cambios por Faraday es frecuentemente empleado en textos y explicaciones. En este caso, se plantean las variaciones de concentración en el ánodo y el cátodo y la cantidad de moles que migran haciendo en las ecuaciones previas q = 1 *F*. A saber

Región anódica	**Región intermedia**	**Región catódica**
Ag / $AgNO_3$	$AgNO_3$	$AgNO_3$/Ag
Se forma 1 mol de iones plata: k_e.*F*/M,		**Se decarga 1 mol de iones plata,** -k_e.*F*/M,
Migran $t_{\oplus}$ moles de iones Ag+ hacia la región intermedia contigua	$t_{\oplus}$ moles de plata migran hacia a través de esta región desde el ánodo al cátodo	Ingresan por migración $t_{\oplus}$/M moles de iones Ag+ desde la región intermedia contigua a esta
1-$t_{\oplus}$ moles de iones Ag+ permanecen en la región anódica = número de moles de iones nitrato que ingresan desde la región intermedia contigua	$t_{\ominus}$ moles de nitratos migran hacia a través de esta región desde el cátodo al ánodo.	La concentración de iones plata disminuye en 1-$t_{\oplus}$ moles = número de moles de iones nitrato que migran hacia la región intermedia contigua
Δc de $AgNO_3 \propto t_{\ominus}$	***No se registran cambios de concentración***	Δc de $AgNO_3 \propto t_{\ominus}$

18.4.1.b Método del límite móvil

Este método se basa en el desplazamiento que experimenta una interfase entre dos soluciones de electrolitos con un ión común. En la Figura 18.7 se muestra un diseño de un experimento en el que se emplean dos soluciones de electrolitos AC y AC', donde el anión es el ión común. El catión migra hacia el cátodo (-), mientras que los aniones hacia el ánodo (+). Existe una condición que debe respetarse al diseñar el experimento, y está relacionada con las velocidades que adquieren C' y de C en presencia del campo eléctrico. Se debe cumplir que $v_C < v_{C'}$, de otra manera se produce un entremezclado de las soluciones con la desaparición de la interfase a medida que la electrolisis tiene lugar. De esta manera, el ión C se desplaza retrasado respecto de C' hacia el

cátodo (-), y durante el proceso se observa el desplazamiento de la interfase hacia la parte superior del equipo. Otro aspecto a considerar tiene que ver con las densidades de las soluciones. La más densa va en la parte inferior del equipo con el fin de evitar que se mezclen las soluciones.

El pasaje de q = i.t culombios provoca un desplazamiento Δz del límite en la dirección indicada. La solución AC reemplaza a AC' en el volumen ***A.* Δz = V**. Si **c** es la concentración de AC', el número de moles de C' que migran es **c.V**, y el número de cargas transportada es **$t_{\oplus}$q = c.V.*F*.** Luego,

$$t_{\oplus} = c.V.F / i.t \qquad \mathbf{18.18}$$

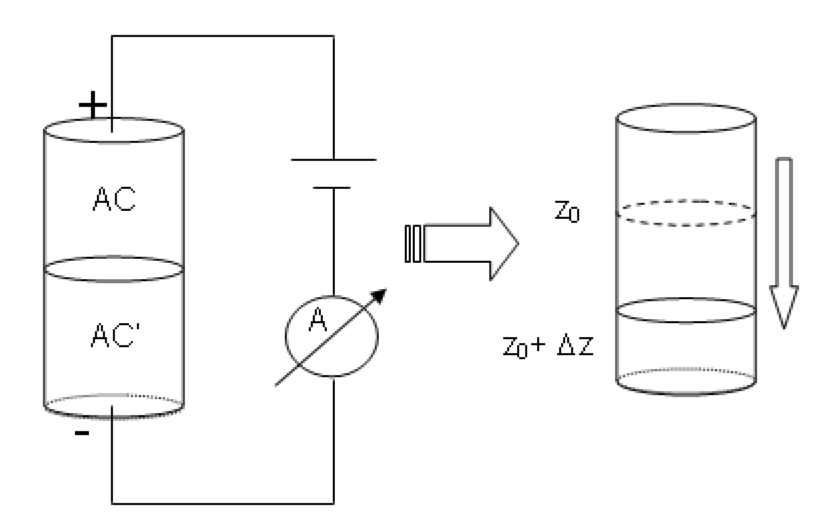


Fig. 18.7: *Esquema de una celda para la medida del número de transporte por el método del límite móvil.*

Al tiempo t = 0 s, la posición de la interfase se halla a la distancia z_0, y al t > 0, la nueva posición de la interfase es z + Δz. El área transversal es **A**.

El desplazamiento del límite va acompañado de cambio en el índice de refracción o en el cambio de color de una de las soluciones.

Un diseño más conveniente se basa en trabajar con tres soluciones, constituidas por tres tipos de electrolitos con pares de iones comunes, por ejemplo: AC', AC, A'C.

En la Figura 18.8 se presenta un ejemplo donde las velocidades de los iones, considerando la dirección de flujo de cationes y aniones, deben cumplir simultáneamente $v_{C'} < v_C$ y $v_A > v_{A'}$.

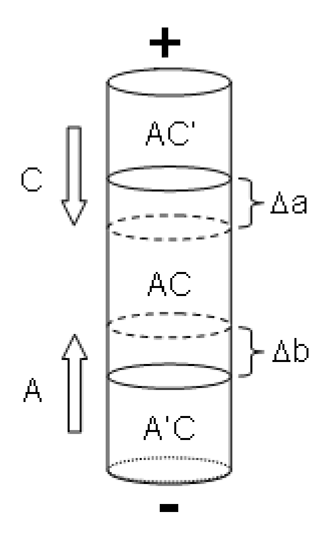


Fig. 18.8: *Esquema de la distribución de las soluciones en el método de límite móvil con tres soluciones*.

Los desplazamientos Δa y Δb, dependen de las velocidades de A y de C, las especies cuyos números de transporte y movilidades desean determinarse. En el mismo intervalo de tiempo Δt,

$\Delta a = v_A . \Delta t$ y de manera similar $\Delta C = v_C . \Delta t$. Luego, la relación $\Delta a/\Delta b = v_A/v_C$. Luego,

$t_C = \Delta b/ (\Delta a + \Delta b)$

$$t_A = \Delta a / (\Delta a + \Delta b) \quad \textbf{18.19}$$

18.4.1.b Comparación de los resultados obtenidos por los métodos de Hittorf y del límite móvil

Los resultados entre ambos tipos de técnicas dependen del número de operaciones analíticas involucradas en el método de Hittorf y de diseño del experimento en el método del límite móvil. En todo caso, pueden resaltarse las siguientes ventajas y desventajas entre ellos:

- ✓ En el método de Hittorf existen mayores errores experimentales que se traducen en una menor precisión;
- ✓ En el método del límite móvil, debe trabajarse con bajas intensidades de corriente para evitar efectos térmicos por efectos óhmicos;
- ✓ En este método debe cuidarse la distribución de las soluciones, disponiéndola en el equipo con densidad creciente hacia la base de la celda.

En la Tabla 18.4 se muestran valores de número de transporte de iones K+ obtenidos en soluciones de KCl a distintas concentraciones a la temperatura de 25°C.

Tabla 18.4: *Comparación de $t_\oplus$ entre los métodos de Hittorf y del límite móvil obtenidos a 25°C.*

c/M	0,01	0,02	0,05	1,00
Hittorf	---	$0,489_3$	$0,489_4$	$0,487_5$
Límite móvil	0,4902	0,4901	0,4899	0,4882

Los resultados indicados en la Tabla 18.4 muestran que el método de Hittorf no puede aplicarse en soluciones relativamente diluidas, y que la precisión es menor en comparación con el límite móvil, pues el error aparece en el cuarto dígito.

El número de transporte no es una propiedad del ión, sino que depende de la naturaleza del contraión, como puede apreciarse en la Tabla 18.5.

Tabla 18.5: *$t_\oplus$ en soluciones acuosas 0,1 M de distintos electrolitos a 25°C*

electrolito	HCl	LiCl	NaCl	KCl	KNO_3	$AgNO_3$	$BaCl_2$
$t_\oplus$	0,83	0,32	0,39	0,49	0,51	0,47	0,43

En la Tabla 18.6 se presenta el efecto de la concentración de la sal sobre el número de transporte de distintos cationes.

Tabla 18.6: *Efecto de la concentración sobre $t_\oplus$ como función de la concentración del electrolito a 25°C.*

	c/M						
sustancia	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00
HCl	0,8251	0,8266	0,8292	0,8314	0,8337	---	---
LiCl	0,3289	0,3261	0,3211	0,3168	0,3112	0,3000	0,287
NaCl	0,3912	0,3902	0,3876	0,3854	0,3821	---	---
KCl	0,4902	0,4901	0,4899	0,4898	0,4894	0,4888	0,4882

En la Figura 18.7 se muestra el comportamiento del número de transporte de

estos cationes como función de la concentración. Experimentalmente es posible evaluar la dependencia de estos números como función de la raíz cuadrada de la concentración. Este es un procedimiento que puede emplearse para evaluar el número de transporte de una especie iónica en condiciones de dilución infinita (t_k^o)

$$t_k^o + a.c^{1/2} \qquad \textbf{18.20}$$

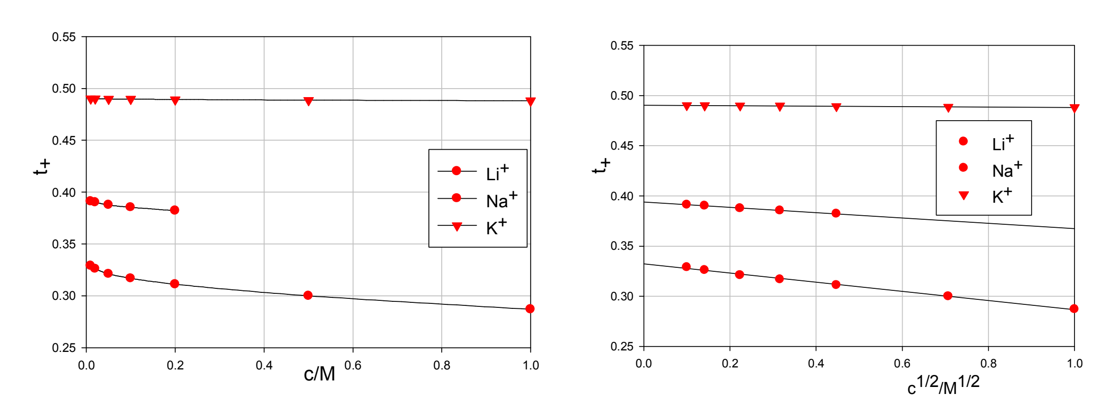


Fig. 18.7: *Comportamiento del número de transporte con la concentración en soluciones acuosas a 25°C.*

18.5 Conductividad de soluciones de electrolitos – Aspectos teóricos

Como hemos visto previamente, durante parte del siglo XIX se realizaron distintos intento de explicar los comportamientos observados en las soluciones de electrolitos. M. Faraday, aunque introdujo el concepto de ión en 1834, no concibió la naturaleza de las especies que se descargaban en el ánodo y en el cátodo, a las que llamó aniones y cationes respectivamente. R. Clausius (1857) postuló que en las soluciones de electrolitos deberían existir especies cargadas como responsables del transporte de la corriente eléctrica en estos sistemas. Por su parte Van't Hoff, al estudiar el comportamiento de las propiedades coligativas de estas soluciones introdujo solamente el factor i que lleva su nombre. Svante Arrhenius (Suecia, 1859-1927, Premio Nobel de química en 1903) contribuyó a racionalizar los estudios en este campo y a establecer un vínculo entre los principios de la química y de la física, siendo en este sentido uno de los fundadores de la fisicoquímica como disciplina.

18.6 Teoría de Arrhenius de la disociación parcial de los electrolitos

En 1884, S. Arrhenius postuló la disociación parcial de los electrolitos para explicar la facilidad de sus soluciones para conducir la corriente eléctrica, aún aplicando diferencia de potencial pequeñas, así como el comportamiento anómalo en las propiedades coligativas de este tipo de soluciones, aunque la formulación que analizaremos es de 1887.

En efecto, la intensidad de corriente total depende de la concentración $ñ_K$ de los portadores de carga, tal como se expresa en las ecuaciones 18.13b y 18.13c, es decir $i = \sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0 \cdot u_k \cdot A \cdot |\overline{E}|$.

Introduciendo la ley de Ohm, i = V/R = V.*A*/ρ.l = κ.*A*.V/l, se obtiene

$$\kappa \cdot A \cdot \frac{V}{\ell} = \kappa \cdot A \cdot |E| = \sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0 \cdot u_k \cdot A \cdot |E| \qquad \textbf{18.21}$$

Recordando que el gradiente de potencial |**E**| = V/l es posible identificar la conductividad específica como

$$\kappa = \sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0 \cdot u_k \qquad \textbf{18.22}$$

El comportamiento “anómalo” observado por van’t Hoff en las propiedades coligativas de soluciones de electrolitos muestra que éstas son siempre mayores a las correspondientes a soluciones de no electrolitos (ver Tabla 11.8 y Fig. 11.8 en el Capitulo 11).

Si P es la propiedad coligativa de una solución de un no electrolito, la propiedad correspondiente a la solución de un electrolito P_{elec} de la misma concentración debía ajustarse con un parámetro empírico i, llamado factor de van’t Hoff, de manera que puede escribirse como $P_{elec} = i \cdot P$. Este factor es función de la concentración, y en soluciones diluidas de NaCl o cualquier electrolito 1:1, i ≈ 2, para un electrolito como $ZnCl_2$ o cualquier electrolito 1:2, i ≈ 3, para un electrolito del tipo 1:3, i ≈ 4, pero en todos los casos, este factor disminuye con el incremento en la concentración.

En el caso de la presión osmótica, π = c·RT, conocida como ecuación de van‘t Hoff. Comparando la presión osmótica de una solución de un no electrolito como sacarosa con la de NaCl, para esta última $\pi_{NaCl} \approx 2 \cdot c \cdot RT$, y el peso molecular que se evalúa es aproximadamente la mitad del peso molecular

fórmula (PM = 58,5).

Arrhenius postuló que todo electrolito que se incorpora a una solución sufre una disociación parcial en ***iones libres*** en la solución, con cargas $z_{\oplus}$ y $z_{\ominus}$.

Si $A_{\nu\ominus}C_{\nu\oplus}$ es el electrolito que se disuelve en una solución con una concentración inicial de partículas por unidad de volumen $\tilde{n}_0$, y experimenta una disociación parcial en una extensión α, de acuerdo a la reacción

	$A_{\nu\ominus}C_{\nu\oplus}$ $\rightleftarrows$	$\nu_{\ominus}A^{z\ominus}$ +	$\nu_{\oplus}$ $C^{z\oplus}$
Inicialmente	$\tilde{n}_0$	--	--
Equilibrio	$\tilde{n}_0\cdot(1-\alpha)$	$\nu_{\ominus}\cdot\tilde{n}_0\cdot\alpha$	$\nu_{\oplus}\cdot\tilde{n}_0\cdot\alpha$

El número total de partículas por unidad de volumen $\tilde{n}_T$ es ahora

$$\tilde{n}_T = \tilde{n}_0.(1-\alpha) + \nu_{\theta}.\tilde{n}_0.\alpha + \nu_{\oplus}.\tilde{n}_0.\alpha = \tilde{n}_0\ [\ 1+ (\nu_{\theta} + \nu_{\oplus}-1).\nu]$$

con $\nu = (\nu_{\ominus} + \nu_{\oplus})$ el número total de iones que provienen estequiométricamente como consecuencia de la disociación parcial, $\tilde{n}_T = \tilde{n}_0\ [1 + \alpha(\nu-1)]$

De manera equivalente, la concentración total c_T de partículas (en moles por litro, M), viene dada por

$$c_T = c_0\ [1 + \alpha(\nu-1)]$$

En el caso de la presión osmótica de una solución de este electrolito,

$$\pi = c_T.RT = [1 + \alpha(\nu-1)].\ c_0.RT = i.\ c_0.RT$$

Esta última ecuación permite expresar el factor i de van't Hoff como

$$i = 1 + \alpha\cdot(\nu-1)$$

Como el grado de disociación es función de la concentración. En soluciones muy diluidas, $\alpha \approx 1$, de manera que $i \approx \nu$. En estas condiciones, el factor i de van't Hoff tiende al número total de iones generados por cada "molécula" de electrolito disuelto. Este resultado era coincidente con las observaciones realizadas por van't Hoff. La aplicación de esta hipótesis a la Ec. 18.22, requiere introducir en ella las igualdades $\tilde{n}_{\oplus} = \nu_{\oplus}\cdot\tilde{n}_0\cdot\alpha$ y $\tilde{n}_{\ominus}=\nu_{\theta}\cdot\tilde{n}_0\cdot\alpha$. Así se obtiene (tomando las cargas de los iones en valor absoluto para simplificar la notación):

$$\kappa = \tilde{n}_0 \cdot e_0 \cdot \alpha \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k \qquad \textbf{18.23}$$

En términos de concentraciones molares, $c_0/M= 10^{-3}c_0.N_0$, de manera que

ahora se tiene

$$\kappa = \frac{N_0 \cdot c_0}{1000} \cdot e_0 \cdot \alpha \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k$$

Introduciendo el número de Faraday *F*,

$$\kappa = \frac{c_0}{1000} \cdot F \cdot \alpha \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k \qquad \textbf{18.24}$$

De esta ecuación se obtiene la expresión correspondiente para la conductividad molar Λ_m.

$$\Lambda_m = \kappa \frac{1000}{c_0} = \alpha \cdot F \cdot \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k \qquad \textbf{18.25}$$

Recordando que $\nu_{\oplus} z_{\oplus} = \nu_{\ominus} z_{\ominus} = \beta$, es el número de equivalentes, resulta

$$\Lambda_e = \frac{\Lambda_m}{\beta} = \alpha \cdot F \cdot \sum_k u_k \qquad \textbf{18.26}$$

Las ecuaciones 18.24, 18.25 y 18.26 ***son generales*** para una sustancia que se disocia en iones.

Sin embargo, Arrhenius *postuló que las movilidades de los iones son independientes de la concentración del electrolito disuelto*.

Con esta hipótesis, debería cumplirse que, $u_k = u_k^0 \ \textit{para toda}\ c$.

En el límite para c→0, la conductividad molar $\Lambda_m \to \Lambda_m^0$ y el grado de disociación tiende a 1. Luego, en el marco de esta hipótesis, la Ec. 18.25 adopta la forma

$$\frac{lím}{c \to 0} \Lambda_m = \Lambda_m^0 = F \cdot \sum_k u_k^0$$

En consecuencia,

$$\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_m \qquad \textbf{18.27}$$

o también,

$$\Lambda_e = \alpha \cdot \Lambda_e \qquad \textbf{18.28}$$

El grado de disociación α puede evaluarse independientemente del tipo de conductividad que se mida, es decir

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_e^0} \qquad \textbf{18.29}$$

Si la hipótesis de la independencia de las movilidades se introduce en la

Ec. 18.24 se obtiene,

$$\kappa = \frac{c_0}{1000} \cdot F \cdot \alpha \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k^0 \qquad \textbf{18.30}$$

La última ecuación muestra que la conductividad específica tiene un comportamiento que depende el producto $c_0.\alpha$. A bajas concentraciones, donde $\alpha \approx 1$, la conductividad específica debe aumentar con el incremento en el número de portadores. Como α disminuye constantemente, κ debe desviarse del comportamiento lineal, pasar por un máximo y comenzar a disminuir. Esta ecuación explica el comportamiento observado en la Fig. 18.2.

Para un electrolito $A_{\nu\ominus}C_{\nu\oplus}$, la ecuación que define la conductividad molar a dilución infinita toma la forma

$$\Lambda_m^0 = F \cdot \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k^0 \qquad \textbf{18.31}$$

Desarrollando la sumatoria,

$$\Lambda_m^0 = F \cdot \nu_\oplus \cdot z_\oplus \cdot u_\oplus^0 + F \cdot \nu_\ominus \cdot z_\ominus \cdot u_\ominus^0 \qquad \textbf{18.31a}$$

Esta expresión permite justificar la ley de Kohlrausch de migración independiente de los iones. La Ec. 18.31a muestra que la conductancia a dilución infinita es la suma de las contribuciones independientes de las conductividades de los cationes y los aniones. En efecto, definiendo la conductividad molar iónica a las magnitudes:

$$\lambda_\oplus^0 = F \cdot z_\oplus \cdot u_\oplus^0 \quad \text{y} \quad \lambda_m^0 = F \cdot z_\ominus \cdot u_\ominus^0 \qquad \textbf{18.32}$$

Entonces

$$\Lambda_m^0 = \nu_\oplus \cdot \lambda_\oplus^0 + \nu_\ominus \cdot \lambda_\ominus^0 \qquad \textbf{18.33}$$

Por su parte la conductividad equivalente

$$\Lambda_e^0 = \frac{1}{\nu_\oplus} \cdot \lambda_\oplus^0 + \frac{1}{\nu_\ominus} \cdot \lambda_\ominus^0 \qquad \textbf{18.34}$$

Los aspectos centrales de esta teoría, muestran que es posible encarar sobre principios básicos de la física el estudio de soluciones de electrolitos, y obtener una respuesta en principio consistente de los comportamientos observados.

Sin embargo, como se verá en la siguiente sección, esta teoría presenta una serie de problemas que merecen ser discutidos con cierto detalle, con el fin de establecer bajo qué condiciones puede ser aplicada y las causas de las

limitaciones intrínsecas en las hipótesis sobre las que se sustenta el modelo.

18.7 Limitaciones de la teoría de Arrhenius

Las limitaciones de esta ley surgen de su aplicación a electrolitos fuertes y a las consecuencias de suponer que las movilidades no dependen de la concentración.

18.7.1 Ley de dilución de Ostwald

En 1888, Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), propuso la aplicación de la teoría de Arrhenius al equilibrio de disociación de un electrolito. En el caso de un electrolito 1:1,

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+ \qquad K_c = \frac{[A^-][C^+]}{[AC]}$$

La constante de equilibrio K_c en términos del grado de disociación y de las conductividades molares, y la concentración analítica c_0 del electrolito se expresa como

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}c \quad con \quad c = \frac{c_0}{c^\Theta} \qquad \textbf{18.35a}$$

Introduciendo la relación de conductividades molares de Arrhenius,

$$K_c = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^0(\Lambda_m^0 - \Lambda_m)}c \qquad \textbf{18.35b}$$

Esta expresión se conoce como la *ley de dilución de Ostwald*.

En la Tabla 18.2 se listan valores de conductividades molares medidas a distintas concentraciones a 25°C para soluciones de HCl y de CH_3COOH. Para la aplicación de la Ec. 18.35b, es necesario conocer las conductividades molares a dilución infinita a esta temperatura. En el caso del HCl, $\Lambda_m^0 = 426{,}16\ S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$. La conductividad molar del ácido acético se evalúa a partir del conocimiento de conductividades molares de electrolitos que contienen iones comunes a los presentes en CH_3COOH. En ese caso, se requiere del conocimiento de las conductividades molares a dilución infinita de NaCl, $NaCH_3CO_2$ y HCl, cuyos valores son respectivamente 126,45; 91,01 y 426,16 $S.cm^2.mol^{-1}$ a 25℃. Luego,

Λ_m^o (CH_3COOH) = Λ_m^o (HCl) +Λ_m^o ($NaCH_3CO_2$) -Λ_m^o (NaCl) = 390,72 $S.cm^2.mol^{-1}$

Con esta información se obtiene los valores para K_c que se listan en la Tabla 18.7.

Tabla 18.7: *Constante de equilibrio evaluada en términos de las hipótesis de Arrhenius, a partir de la ecuación 18.35b. La temperatura es 25°C.*

a.- HCl

$c\ 10^4$/M	0,28408	0,81181	1,7741	3,1386	5,9146	7,5404	15,763	18,777
K_c	0,0116	0,02666	0,03355	0,05139	0,05995	0,07169	0,1059	0,1212

b.- CH_3COOH

$c\ 10^4$/M	0,2801	1,5321	10,283	24,140	59,115	128,83	500,00	523,03
$10^5.K_c$	1,760	1,767	1,781	1,789	1,798	1,803	1,808	1,811

Estos resultados muestran que en el caso de las soluciones de HCl, no es posible definir un valor de K_c.

Este hecho se ve reafirmado por la comparación del grado de disociación evaluado a partir de propiedades coligativas y de medidas de conductividad. En la Tabla 18.8 se listan valores de α evaluados a partir del descenso crioscópico en soluciones de KCl a 0°C y se le compara con el calculado por conductimetría.

Tabla 18.8: *Comparación de valores de grado de disociación a 0°C para KCl evaluados a partir de diferentes métodos*

10^2c/M	2	3	4	5	8
$\alpha \approx \Delta T_{exp}/\Delta T_{calc}$ -1	0,973	0,967	0,962	0,956	0,941
$\alpha = \Delta_m/\Delta_m^o$	0,978	0,972	0,967	0,963	0,953

El cálculo de α a partir de propiedades coligativas, en este caso descenso crioscópico, se basa en la interpretación de Arrhenius del factor i de van't Hoff.

$$\Delta T_{exp} \approx [1-(\nu-1).\alpha].\Delta T_{calc}$$

Para KCl, ν = 2, y de aquí resulta $\alpha \approx \Delta T_{exp}/\Delta T_{calc}$) - 1.

Para los electrolitos, α es muy cercano a la unidad, mientras que experimenta cambios considerables en electrolitos débiles.

Existe otro aspecto, que surge del análisis de la Tabla 18.8, está relacionado con el hecho que si $\alpha \approx 1$, entonces $\Delta_m \approx \Delta_m^o$. La ecuación 18.35b, bajo esta consideración puede escribirse en forma aproximada como $K_c = \frac{\Lambda_m^0}{(\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} c$.

Reordenando $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - \frac{\Lambda_m^0}{K_c} c$

Esta ecuación predice para electrolitos fuertes una dependencia lineal con la concentración errónea, pues de la ley de Kohlrausch, Λ_m es una función lineal decreciente de $\sqrt{c}$. (ver Ec. 18.12).

Para electrolitos débiles, es posible aproximar un método para evaluar K_c, que se basa en rescribir la ecuación 18.35b de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{1}{\left(\Lambda_m^0\right)^2 K_c} \Lambda_m c \qquad \textbf{18.36}$$

Esta ecuación se emplea para estimar K_c, pero es inadecuada para estimar Λ_m^o a partir de la ordenada al origen. En primer lugar no se ha considerado el factor de actividad de los iones para evaluar K_c, ya que esta es una propiedad que se modifica con la concentración en forma sistemática (ver en la Tabla 18.7b los valores de K_c para ácido acético en sus soluciones acuosas).

Nota histórica

La primera interpretación con bases fisicoquímicas de la conductividad de electrolitos se debe a Svante August Arrhenius (1859-1927), quien en 1903 obtuviera el Premio Nobel de Química por sus importantes contribuciones a la teoría de la disociación de electrolitos en el desarrollo de la química y de la fisicoquímica en particular. Su teoría, presentada como parte de su tesis doctoral fue objetada por los académicos de la Universidad de Upsala, Suecia y obtuvo la calificación más baja. Pero su trabajo fue aceptado por otros científicos de la época que reconocieron el valor de su propuesta. Fue el segundo Premio Nobel en esta categoría. El primer Premio Nobel fue otorgado a Jacabus H. van't Hoff. (1852-1911), quien también realizara importantes aportes a la teoría en termodinámica y en el estudio de propiedades coligativas de soluciones de electrolitos y no electrolitos, además de sus aportes a las teorías de la química orgánica de su tiempo.

18.7.2 Movilidades iónicas evaluadas a partir de números de transporte

En la teoría de Arrhenius se postula que la movilidad no se modifica con la concentración. En consecuencia, el número de transporte debería ser independiente de la concentración. Los valores presentados en la Tabla 18.6 muestran que los números de transporte deben modificarse con la concentración. ***Este comportamiento invalida completamente la hipótesis sobre la independencia de las movilidades con la concentración.*** Esto implica que cualquier tratamiento que supere esta teoría debe incluir que $u_k = f(c)$.

18.7.3 Efecto de la movilidad sobre las medidas del grado de disociación por conductimetría

Si las movilidades son funciones de la concentración, la Ec. 18.29 debe rescribirse introduciendo la relación de movilidades: $f_\lambda = \dfrac{\nu_\oplus \cdot z_\oplus \cdot u_\oplus + \nu_\ominus \cdot z_\ominus \cdot u_\ominus}{\nu_\oplus \cdot z_\oplus \cdot u_\oplus^0 + \nu_\ominus \cdot z_\ominus \cdot u_\ominus^0}$,

que en el caso de electrolitos 1:1 se reduce a $f_\lambda = \dfrac{u_\oplus + u_\ominus}{u_\oplus^0 + u_\ominus^0}$. Luego,

$$\alpha \cdot f_\lambda = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_e^0} \qquad \textbf{18.37}$$

A la relación f_λ se le conoce como el coeficiente conductimétrico. Este término hay que tenerlo en cuenta aún en el estudio de soluciones de electrolitos débiles. Pero en fuertes, como $\alpha \approx 1$ resulta que la relación de Arrhenius permite calcular el coeficiente conductimétrico, $f_\lambda \cong \dfrac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \dfrac{\Lambda_e}{\Lambda_e^0}$.

En electrolitos débiles, sin embargo, $f_\lambda \approx 1$, permitiendo así estimar un coeficiente de disociación, pero en electrolitos fuertes, la ecuación 18.29b carece de significación.

18.7.4 Relación entre propiedades coligativas de electrolitos y no electrolitos. Factor osmótico

El factor i de van't Hoff relaciona las propiedades coligativas de partículas no cargadas (no electrolitos) con otro sistema donde las partículas presentan

carga. Si en electrolitos fuertes $\alpha \approx 1$, entonces el factor $i = \nu$. Sin embargo, $i \leq \nu$, por lo que la relación, entre las propiedades coligativas de un no electrolito ideal, P_{ideal}, deben diferir de las de un electrolito como sistema real P_{real}. Debido a que los iones deben interactuar por fuerzas electrostáticas entre ellos y con las moléculas del solvente, la relación entre ellos debe asociarse con una magnitud que tiene en cuenta este tipo de interacciones. A esta relación se le denomina *factor osmótico f_0*. Luego

$$f_0 = P_{real} / P_{ideal}$$

En una solución de electrolitos, si una fracción no se disocia y se considera aproximadamente ideal, entonces

$$P_{real} = P_{ideal} + P_{iones} = (1-\alpha)\cdot c_0\cdot RT + \nu\cdot\alpha\cdot f_0\cdot c_0\cdot RT = [1-(\nu\cdot f_0-1)\cdot\alpha]\cdot c_0\cdot RT$$

En electrolitos fuertes, con $\alpha \approx 1$, resulta

$$P_{real} = \nu\cdot f_0\cdot c_0\cdot RT = i\cdot RT$$

En consecuencia, $i = \nu\cdot f_0$. El comportamiento de i con la concentración ya no debe verse como consecuencia del grado de disociación sino de la existencia de fuerzas electrostáticas entre los iones presentes en la solución.

El efecto simultáneo del grado de disociación y del factor osmótico no permite discernir el peso relativo de estos efectos, por lo que el tratamiento de Arrhenius no es aplicable a soluciones de electrolitos fuertes.

Finalmente, en electrolitos fuertes, en particular sales como KCl o NaCl entre otras, los iones preexisten en el estado sólido y la teoría original colapsa.

La teoría de Arrhenius sólo es aplicable a soluciones de electrolitos débiles, pues su disociación parcial es el factor que gobierna la conductividad de las mismas.

18.8 Determinación de movilidades y conductividades iónicas

Las movilidades iónicas pueden evaluarse sobre la base de las ecuaciones 18.15a o 18.15b. En efecto, para electrolitos 1:1,

$$t_k = \frac{u_k}{u_\oplus + u_\ominus} = \frac{\lambda_k}{\lambda_\oplus + \lambda_\ominus}$$

Además, de la ecuación 18.32 aplicada este tipo de electrolito, $\lambda_{m,k} = F \cdot u_k$, se

obtiene: $u_k = \frac{\lambda_{m,k}}{F}$. A dilución infinita, $u_k^0 = \frac{\lambda_{m,k}^0}{F}$, y el número de transporte en estas condiciones

$$\frac{lím}{c \to 0} t_k = t_{k0} = \frac{u_k^0}{u_\oplus^0 + u_\ominus^0} = \frac{\lambda_k^0}{\lambda_\oplus^0 + \lambda_\ominus^0} = \frac{\lambda_k^0}{\Lambda_m^0} \quad \textbf{18.38}$$

El número de transporte a dilución infinita se obtiene por extrapolación de información similar a la presentada en la Tabla 18.6. La extrapolación puede realizarse versus c o √c.

En soluciones de HCl, los valores a dilución infinita a 25℃ se conoce que $t_\oplus^o$ = 0,8296 y Λ_m^o = 426,04 $S.cm^2.mol^{-1}$. En consecuencia

$\lambda_\oplus^o$ = 349,6 $S.cm^2.mol^{-1}$ $\lambda_\ominus^o$ = 76,4 $S.cm^2.mol^{-1}$

$u_\oplus^o$ = 3,623x10^{-3} $cm \cdot s^{-1}/(Volt \cdot cm^{-1})$ $u_\ominus^o$ = 7,91x10^{-4} $cm \cdot s^{-1}/(Volt \cdot cm^{-1})$

En la Tabla 18.9 se listan valores de conductividades iónicas y movilidades de cationes y aniones comunes.

Tabla 18.9: *Conductividades y movilidades de iones comunes a dilución infinita y a 25℃ en soluciones acuosas.*

Catión	$\lambda_\oplus^o/S.cm^2.mol^{-1}$	$u_\oplus^o/(cm \cdot s^{-1})/(Volt \cdot cm^{-1})$	Anión	$\lambda_\ominus^o/S.cm^2.mol^{-1}$	$u_\ominus^o/(cm \cdot s^{-1})/(Volt \cdot cm^{-1})$
H^+	349,6	36,2 x 10^{-4}	HO^-	199,1	36,2 x 10^{-4}
Li^+	38,7	4,01x 10^{-4}	F^-	55,4	5,7x 10^{-4}
Na^+	50,10	5,19x 10^{-4}	Cl^-	76,35	7,91x 10^{-4}
K^+	73,50	7,62x 10^{-4}	Br^-	78,1	8,09x 10^{-4}
Mg^{+2}	106,0	6,17x 10^{-4}	I^-	76,8	7,96x 10^{-4}
Ca^{+2}	119,0	5,56x 10^{-4}	NO_3^-	71,46	7,40x 10^{-4}
Cu^{+2}	107,2	5,47x 10^{-4}	$CH_3CO_2^-$	40,9	4,24x 10^{-4}

La elevada conductividad del protón se debe a la existencia de una estructura de enlaces hidrógeno extendida sobre una amplia región del espacio en el entorno de una molécula de agua. El transporte está asociado con la formación y destrucción de este tipo de enlace, que determina que el H^+ no tenga que desplazarse efectivamente bajo la diferencia de potencial aplicado. Este

mecanismo, que combina una especie de transporte de cargas electrónicas vía enlaces hidrógeno, es lo que determina que su valor sea de 3 a 7 veces mayor que la de otros iones, que efectivamente deben desplazarse entre las moléculas de agua, arrastrando en algunos casos, varias moléculas de solvente.

18.9 Regla de Walden y números de solvatación

Las medidas de movilidades iónicas permiten estimar cuantas moléculas de solvente acompañan a un ión bajo un gradiente de potencial de 1 $V.m^{-1}$ y por lo tanto estimar el número de solvatación de una especie iónica en solución.

Considere una partícula de radio "aparente" r_k y carga $z_k e_0$. Bajo un gradiente de potencial E (en valor absoluto), la fuerza electrostática que actúa sobre el ión en cuestión es $\mathbf{F_e} = z_k e_0 . \mathbf{E}$. Las moléculas del medio ofrecen una resistencia natural al desplazamiento del ión, de manera que éste alcanza una velocidad de deriva constante durante el proceso.

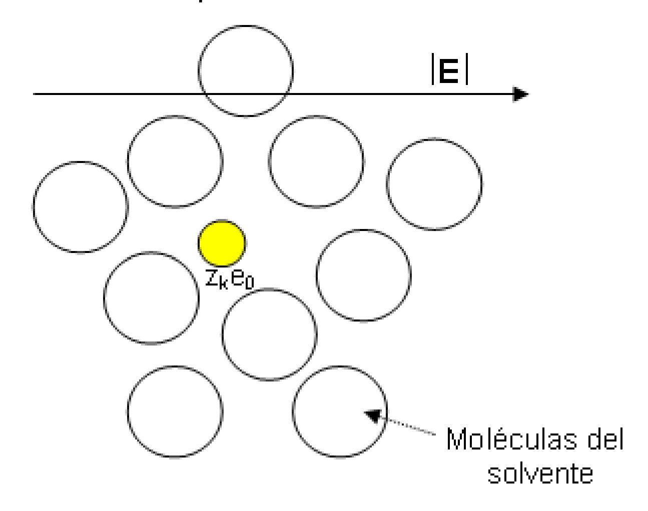


Fig. 18.10: *Esquema que muestra un ión rodeado por moléculas de solvente.*

La resistencia a este desplazamiento está vinculada con la conocida ecuación de Stokes $F_\eta = 6\pi\cdot\eta\cdot r_k\cdot v_k$. Igualando las fuerzas viscosa y electrostática, $6\pi\cdot\eta\cdot r_k\cdot v_k = z_k\cdot e_0\cdot E$

Reordenando, se obtiene para la movilidad la siguiente expresión

$$u_k = \frac{\vee_k}{E} = \frac{z_k e_0}{6\pi\cdot\eta\cdot r_k} \qquad \mathbf{18.39}$$

Si el radio aparente r_k no se modifica al cambiar de un medio a otro de distinta viscosidad, debe verificarse que

$$u_k \cdot \eta = \frac{z_k e_0}{6\pi \cdot r_k} = cte \qquad \textbf{18.40}$$

Recordando que para electrolitos 1:1, $\Lambda_m = F \cdot (u_\oplus + u_\ominus)$ se concluye que para esta propiedad debería observarse que $\Lambda_m \cdot \eta \approx$ constante. Esta es la justificación de la regla de *Walden***.**

En la Tabla 18.10 se listan valores del producto $\Lambda_m\ \eta$ para algunos sistemas particulares.

Tabla 18.10: *Comportamiento del producto $\Lambda_m\ \eta$ para IK disuelto en distintos solventes a 25°C, y de KCl en solventes que forman enlaces hidrógeno*

	IK				KCl		
solvente	CH_3CN	$(CH_3)_2CO$	NO_2CH_3	CH_3OH	H_2O	CH_3OH	CH_3CH_2OH
Λ_m^o/S.cm^2.mol^{-1}	198,2	185,5	124	114,8	126,4	96,9	42,5
$10^3\eta$/poise	3,45	3,15	6,11	5,46	8,95	5,46	10,96
$\Lambda_m^o \cdot \eta$	**0,684**	**0,586**	**0,758**	**0,627**	***1,13***	**0,529**	**0,466**

El comportamiento observado, muestra que la regla es satisfactoria en sistemas no acuosos, pero no se verifica en soluciones acuosas, donde el producto es aproximadamente el doble de los valores calculados para los otros ejemplos. Esta diferencia sugiere que en la transferencia del electrolito desde soluciones acuosas a no acuosas, se modifica de manera significativa el grado de solvatación de los iones y la estructura del solvente.

Estos resultados en general indican que el radio aparente del ión en los distintos solventes es del mismo orden de magnitud.

La Ec. 18.39 permite estimar el radio aparente del ión solvatado y por comparación con el radio cristalino, se puede estimar el número de solvatación.

Considere los iones Li^+ y Na^+, cuyas movilidades a dilución infinita en sus soluciones acuosas a 25°C valen respectivamente

$$4{,}01\text{x}10^{-4}\ \text{cm.s}^{-1}/\text{V.cm}^{-1} \ \text{y} \quad 5{,}19\text{x}10^{-4}\ \text{cm.s}^{-1}/\text{V.cm}^{-1}.$$

El radio aparente de cualquiera de estos iones está dado por $r_k = \dfrac{z_k e_0}{6\pi \cdot \eta \cdot u_k^0}$.

Así, para el ión Li^+,

$$r_{Li^+} = \frac{1{,}602 \times 10^{-19}\, coulombs}{6\pi \cdot 0{,}8906 \times 10^{-3}\, Pa.s^{-1} \cdot 4{,}01 \times 10^{-8}\, m^2 Volt.s^{-1}} = 2{,}38 \times 10^{-10}\ m = 238\ pm$$

Para el ión Na^+,

$$r_{Na^+} = \frac{1{,}602 \times 10^{-19}\, coulombs}{6\pi \cdot 0{,}8906 \times 10^{-3}\, Pa.s^{-1} \cdot 5{,}19 \times 10^{-8}\, m^2 Volt.s^{-1}} = 1{,}84 \times 10^{-10}\ m = 184\ pm$$

Los valores de los radios aparentes para los cationes litio y sodio valen 238 y 184 pm respectivamente. Los radios cristalinos (r_c) valen para el Li^+ y el Na^+ 60 y 95 pm respectivamente. Estos radios se obtienen a partir de medidas de difracción de rayos X. La comparación directa, indica que el ión litio está solvatado en una mayor extensión que el ión sodio, pues su radio aparente es 4 veces mayor que el correspondiente radio cristalino. En el caso del ión sodio, el radio aparente es aproximadamente el doble del valor del radio cristalino.

El radio de una molécula de agua es del orden de r_w=140 pm. El volumen aparente del ión (v_h) se puede suponer como suma su volumen ($v_c = \frac{4}{3}\pi \cdot r_c^3$) más el apartado por la capa de moléculas de agua en la primera esfera de hidratación. El volumen total asociado al ión hidratado será $v_h = \frac{4}{3}\pi \cdot r_k^3$. Si el volumen de una molécula de agua es $v_c = \frac{4}{3}\pi \cdot r_w^3$, y n_w es el número de estas partículas en la primera esfera de coordinación, entonces se puede admitir en forma aproximada que $v = \frac{4}{3}\pi \cdot r_r^3 = v_c + n_w v_{H_2O}$. Simplificando los factores comunes, $r_k^3 = r_c^3 + n_w \cdot r_w^3$. Luego, para el ión Li^+,

$$n_w = \frac{r_k^3 - r_c^3}{r_w^3} = \frac{238^3 - 95^3}{140^3} = 4{,}83 \approx 5$$

Para el ión Na^+,

$$n_w = \frac{r_k^3 - r_c^3}{r_w^3} = \frac{184^3 - 60^3}{140^3} = 1{,}96 \approx 2$$

Las diferencias en los números de solvatación calculados hay que buscarlas en la naturaleza de las interacciones que tienen lugar entre el ión y la molécula del solvente. Estas interacciones son del tipo ión-dipolo o ión-dipolo inducido por el campo del ión. Para una interacción ión-dipolo permanente el potencial depende de la distancia en la forma r^{-2}. En consecuencia los iones más pequeños interactúan con mayor intensidad con la molécula del solvente, ya que éstas pueden acomodarse a distancias más cercanas al mismo. Este hecho determina que los iones más pequeños (visto desde sus radios cristalinos), se encuentren solvatados o hidratados con mayor intensidad, y en consecuencia tener un tamaño aparente del ión mayor y una disminución en su movilidad.

Un aspecto a resaltar es la diferencia entre número de coordinación y número de solvatación. El primero se refiere a cuántas partículas se pueden acomodar alrededor de una dada, valor que se determina en estado sólido mediante rayos X por ejemplo. El segundo está sujeto a una hipótesis, en este caso la supuesta en los ejemplos previos. El número de solvatación de agua en el entorno de un ión dependerá del tipo de técnica empleada y de las escalas de tiempo asociados a la misma. Por ejemplo, no es lo mismo una técnica que aporte información dinámica con resolución en escalas de los picosegundos (rmn por ejemplo), de otras cuya resolución sea del nanosegundo (relajación dieléctrica, por ejemplo).

18.10 Efecto de las propiedades dieléctricas del medio sobre la conductividad molar

Las propiedades dieléctricas del medio juegan un papel determinante en el estudio de las propiedades conductoras de soluciones de electrolitos.

En la Fig. 18.11, se muestra a manera de ejemplo, el tipo de comportamiento observable para una sal de amonio cuaternario como el nitrato de tetraisoamilamonio en mezclas de dioxano (C_5H_5O)-agua. Dependiendo de la relación entre estos dos componentes, la constante dieléctrica puede variar en un amplio intervalo de valores, desde $\cong$ 80 para agua pura hasta $\cong$ 2 para dioxano puro. Debido a que las conductividades observadas cambian en varios

órdenes de magnitud, conviene representar en comportamiento en una escala logarítmica para Λ_m. En la Fig. 18.11 se indican las concentraciones en % p/p de agua en dioxano y la constante dieléctrica correspondiente.

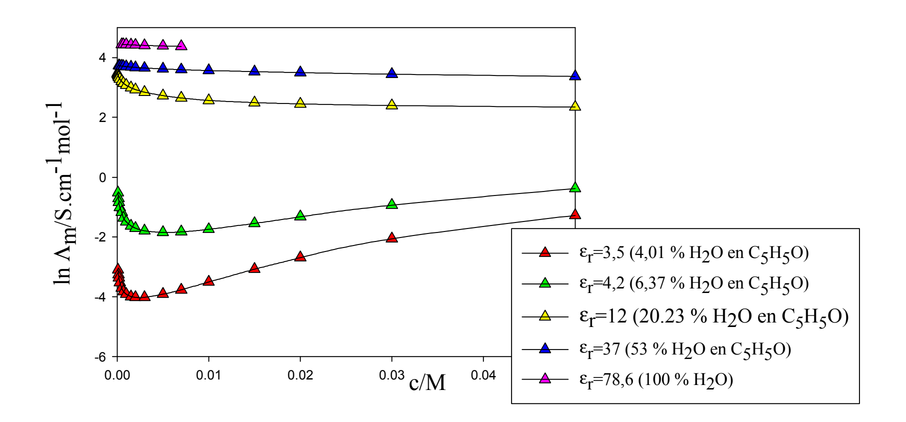


Fig. 18.11: *Dependencia de la conductividad molar del nitrato de tetraisoamilamonio en mezclas de dioxano-agua a 25°C. Fuente: C.A. Kraus and R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc.,* ***55*** *(1933) 21-36.*

El efecto de las propiedades dieléctricas del medio debe estar estrechamente vinculado con las fuerzas de interacción electrostática entre las partículas. En medios de baja constante dieléctrica es de esperar que la fracción de iones asociados (pares iónicos) sea bastante elevada, y si ε_r es muy bajo, las chances de que se formen tripletes iónicos se incrementa, y esto puede ser una de las razones para explicar el incremento en la conductividad molar observada en esas condiciones al aumentar la concentraciones.

18.11 Transporte en mezclas de electrolitos

En muchos estudios electroquímicos suele trabajarse con mezclas de electrolitos, Así, pueden emplearse electrolitos soportes inertes, que no intervienen en el proceso redox en los electrodos pero contribuyen al transporte de carga en la solución. Esto permite disminuir efectos de polarización en estos procesos.

La razón por la que esto ocurre hay que buscarla en cómo se ven afectados los números de transportes de las especies iónicas presentes en la mezcla.

La definición del número de transporte es general, de manera que la Ec. 18.14

es válida $t_k = \frac{c_k \cdot z_k \cdot u_k}{\sum_k c_k \cdot z_k \cdot u_k}$. Para mezclas de electrolitos 1:1, se cumple que

$t_k = \frac{c_k \cdot u_k}{\sum_k c_k \cdot u_k}$.

Considere una mezcla de HCl y de KCl, donde el KCl es el electrolito soporte y el protón por ejemplo se descarga en una reacción catódica durante una electrolisis. La concentración del electrolito soporte es siempre mucho mayor que la de las especies activas. Considere por ejemplo que la $[K^+] > 10^3\ [H^+]$. En la Tabla 18.9, puede observarse que las movilidades difieren de manera muy significativa, $u_{K}^{+} \approx 1/5\ u_{H}^{+}$. Por otro lado, la concentración analítica de iones cloruros satisface la siguiente relación de balance de materia, $[Cl^-] = [H^+] + [K^+]$. En estas condiciones, se pueden calcular los números de transporte del protón y del potasio en la mezcla a partir de las siguientes relaciones.

$$t_{H^+} = \frac{c_{H^+} \cdot u_{H^+}}{c_{H^+} \cdot u_{H^+} + c_{K^+} \cdot u_{K^+} + (c_{H^+} + c_{K^+}) \cdot u_{Cl^-}}$$

$$t_{K^+} = \frac{c_{K^+} \cdot u_{K^+}}{c_{H^+} \cdot u_{H^+} + c_{K^+} \cdot u_{K^+} + (c_{H^+} + c_{K^+}) \cdot u_{Cl^-}}$$

La relación entre estos números de transporte permite simplificar denominadores comunes,

$$\frac{t_{H^+}}{t_{K^+}} = \frac{c_{H^+} \cdot u_{H^+}}{c_{K^+} \cdot u_{K^+}} \approx 5 \frac{c_{H^+}}{c_{K^+}} = 5 \times 10^{-3}$$

Tomando para el número de transporte del ión potasio un valor aproximado a 0.5, resulta que el número de transporte del protón es prácticamente despreciable $t_{H}^{+} \approx 0$. Este resultado muestra que en esta mezcla, prácticamente desaparecen los fenómenos de polarización por concentración asociados con la descarga del protón en el cátodo. Por lo tanto, si estos fenómenos aparecen, tienen su origen en otros factores cuyo estudio es también objeto de la electroquímica.

Sin embargo, para que el protón se descargue, éste debe alcanzar la región interfacial metal/solución, y el mecanismo más sencillo para que esto ocurra es la difusión. Por lo tanto, se hace necesario establecer qué relación existe entre

esta propiedad (D_k) y la movilidad u_k.

18.12 Difusión y transporte en soluciones de electrolitos

La importancia de la difusión en procesos de transporte de cargas, puede inferirse del comportamiento discutido en la sección previa.

Cuando se aplica un campo externo de intensidad $|\mathbf{E}|$, un ión de carga $z_k.e_0$, adquiere una velocidad v_k. En el vacío, este ión debiera experimentar una aceleración dada por dv_k/dt. Sin embargo, en un medio que ofrece una resistencia interna al desplazamiento, el ión debe adquirir una velocidad de *deriva* que es prácticamente constante. Durante este proceso, una fracción de la energía que se entrega externamente se disipa para mantener el valor prácticamente constante de v_k. La resistencia a este desplazamiento tiene su origen en la fuerza viscosa de Stokes,

$$f_\eta = 6\pi \cdot \eta \cdot r_k \cdot \vee_k = |z_k| e_0 |E|$$

El carácter de fuerza de fricción que tiene f_η está justificado por el hecho que este tipo de fuerza es proporcional a la velocidad con que se desplaza la partícula. Llamando f_k al coeficiente de fricción, entonces $f_\eta = f_k.v_k$. Es fácil verificar que este *coeficiente de fricción por partícula* está dado por la siguiente expresión:

$$f_k = 6\pi \cdot \eta \cdot r_k \cdot = \frac{|z_k| e_0 |E|}{\vee_k} \quad \Rightarrow \quad f_k = \frac{|z_k| e_0}{u_k} \qquad \textbf{18.41}$$

Recordando la ecuación de Stokes-Einstein discutida en el Capítulo (Ec. 17.67), $D_k = \dfrac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r_k}$, se puede introducir el coeficiente de fricción f_k, sobre la base de la Ec. 18.41,

$$D_k = \frac{kT}{f_k} \qquad \textbf{18.42}$$

Luego,

$$D_k = \frac{kT}{|z_k| e_0} u_k = \frac{RT}{F} \frac{u_k}{|z_k|} \qquad \textbf{18.43}$$

Esta ecuación relaciona la movilidad iónica de una especie dada con su

coeficiente de difusión. Recordando la definición de conductividad molar iónica λ_k:

$$\lambda_k = z_k^2 \cdot D_k \frac{F^2}{RT} \qquad \textbf{18.44}$$

Si la Ec. 18.44 se introduce en la correspondiente ecuación para Λ_m de un electrolito fuerte a dilución infinita, se obtiene una relación que vincula la conductividad molar en estas condiciones con los coeficientes de difusión.

$$\Lambda_m^0 = \frac{F^2}{RT}\left(\tilde{n}_\oplus z_\oplus^2 \cdot D_\oplus + \tilde{n}_\Theta z_\Theta^2 \cdot D_\Theta\right) \qquad \textbf{18.45}$$

A esta expresión se la conoce como *ecuación de Nernst-Einstein*.

En el caso de iones, el coeficiente de difusión D_k depende ahora de la fuerza iónica como consecuencia del papel que juegan en estos sistemas las fuerzas de origen electrostáticas. Por ejemplo, para un electrolito 1:1 como NaCl, la Ec. 17.66, se puede reescribir

$$D_k = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r_k}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln c_k}\right) = \frac{kT}{f_k}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial c_k} c\right) \qquad \textbf{18.46}$$

La ley de Debye-Hückel para soluciones diluidas, establece que $\ln \gamma_k = -A' z_k^2 \sqrt{I}$, donde I = c para electrolitos 1:1. Entonces, a partir de la Ec. 18.46 puede estimarse que el coeficiente de difusión dependerá de la concentración de la siguiente manera

$$D_k = \frac{kT}{f_k}\left(1 - \frac{1}{2} A' \cdot z_k^2 \sqrt{c_k}\right) \qquad \textbf{18.47a}$$

Cuando se trabaja con concentraciones mayores que 0,001 M, conviene trabajar con la ley extendida de Debye-Hückel, $\ln \gamma_k = -A' z_k^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$. Para electrolitos 1:1, I = c. A partir de la Ec. 18.46 se obtiene una forma adecuada para analizar el comportamiento del coeficiente de difusión, tanto de un ión como de un electrolito MX.

$$D_k = \frac{kT}{f_k}\left(1 - \frac{1}{2} A' \cdot z_k^2 \frac{\sqrt{c_k}}{\left(1 + \sqrt{c_k}\right)^2}\right) \quad \text{o} \quad D_{MX} = \frac{kT}{f_k}\left(1 - \frac{1}{2} A' \cdot \left|z_\oplus z_\Theta\right| \frac{\sqrt{c_k}}{\left(1 + \sqrt{c_k}\right)^2}\right) \qquad \textbf{18.47b}$$

En la Tabla 18.11a se listan coeficientes de difusión de cationes presentes en

distintos electrolitos como una función de la concentración de la sal. En la Tabla 18.11b se muestran los resultados para el electrolito LiCl.

Tabla 18.11: *Coeficientes de electrolitos cationes en soluciones acuosas como función de la concentración.*

a: Coeficientes de difusión $10^5 D_{\oplus}/cm^2.s^{-1}$ a 25℃

c/M	**0,05**	**0,1**	**0,2**	**0,5**
HCl	3,07	3,05	3,06	3,18
LiCl	1,28	1,27	1,27	1,28
NaCl	1,51	1,48	1,48	1,47

b: Coeficientes de difusión de LiCl a 25°C

c/M	**0,001**	**0,002**	**0,003**	**0,005**	**0,007**	**0,010**
LiCl	1,345	1,337	1,331	1,323,	1,318	1,312

En la Fig. 18.12 se grafica el comportamiento del coeficiente de difusión del LiCl. Se observa que la representación según la Ec. 18.47b muestra una dependencia lineal (I), con una ordenada al origen D_0 = 1,365x10^{-5} $cm^2.s^{-1}$ coincidente con el valor de literatura 1,366x10^{-5} $cm^2.s^{-1}$. En el inserto II se observa que el coeficiente de difusión no es lineal en la concentración analítica del LiCl.

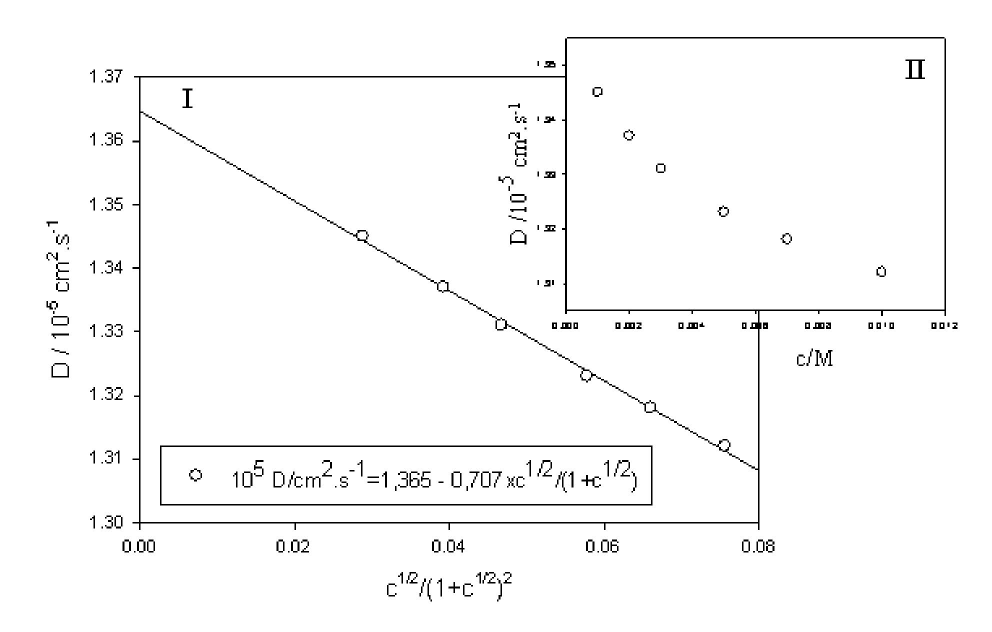


Fig. 18.12: *Dependencia del coeficiente de difusión de LiCl con la concentración en soluciones acuosas a 25°C*

18.13 Efecto de la distribución de carga sobre las movilidades iónicas

Los distintos resultados muestran que las movilidades iónicas dependen de la concentración del electrolito.

Bajo la acción de un campo externo, los cationes tienen una componente de velocidad impuesta por el campo externo en la dirección del cátodo, y ésta es la dirección en la que preferentemente o en gran mayoría migran estas partículas. Una situación similar experimentan los aniones, que migran hacia el ánodo.

Sin embargo, debido a las colisiones continuas con las moléculas del medio sometidas a la agitación térmica, las partículas realizan recorridos irregulares, tal como se esquematiza en la Figura 18.13.

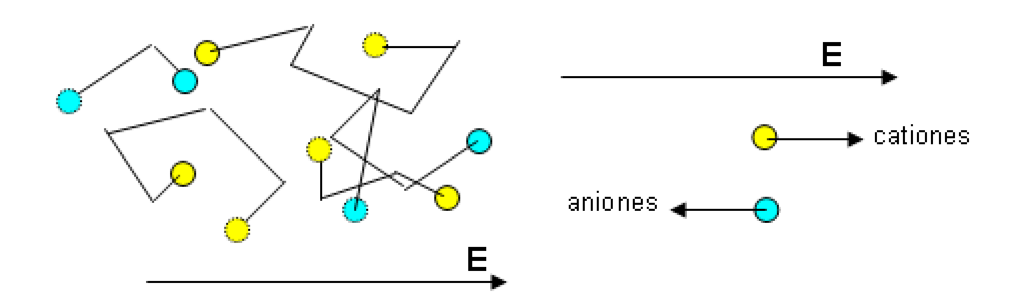


Fig. 18.13: *Representación esquemática de los movimientos de los iones*

El campo externo impone una velocidad de *deriva* a las partículas de acuerdo a su carga. Sea v_d esta velocidad, que puede asociarse con el valor promedio que adopta entre colisiones sucesivas. Si **F** es la fuerza que actúa una partícula, debería observarse un cambio en su velocidad d**v**/dt, de manera que **F** = m.d**v**/dt.

Las colisiones con un número tan grande de moléculas de solvente, obliga a tratar el problema en términos estadísticos.

Sea τ el tiempo medio entre colisiones. Si N es el número de colisiones en un intervalo de tiempo t, entonces τ = t/N. De esta manera la velocidad de deriva promedio entre colisiones puede definirse como $v_d = (dv/dt).\tau$. Luego $F/m \cong v_d/\tau$.

A la velocidad que adquiere una partícula por unidad de fuerza se le denomina *movilidad absoluta* $\mathbf{u}_{\mathbf{abs}}$, es decir, $u_{abs} = v_d / F$. La *movilidad absoluta* difiere de

la llamada *movilidad convencional o electroquímica u* ya introducida, que se define como la velocidad que adquiere una partícula cargada por unidad de campo eléctrico. Como la intensidad de un campo eléctrico y la fuerza de Coulomb está relacionadas por **E** = **F**/ze_0, la relación entre ambas magnitudes es: $u_{abs} = u/|z|e_0$. En general, la movilidad convencional es más frecuentemente empleada en electroquímica.

La dependencia de las movilidades con la concentración puede inducirse de la ley de Kohlrausch, $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c}$ (Ec. 18.12). La conductividad molar a dilución infinita cumple con la ecuación $\Lambda_m^0 = F\sum_k \nu_k z_k u_k^0$, la Ec. 18.12 puede escribirse $\Lambda_m = F\sum_k \nu_k z_k u_k^0 - K\sqrt{c}$. Por lo tanto, la movilidad debe comportarse frente a la concentración de manera similar a la de Λ_m.

$$u_k = u^0 - K'\sqrt{c} \qquad \mathbf{18.48}$$

18.14 Efectos electroforético y de relajación. Tiempo de relajación

En una solución no perturbada campo externos, un ión (central) de carga $z_k e_0$ estará rodeado por una distribución de simetría central de carga de signo igual y opuesto a este ión ($-z_k e_0$), y de moléculas de solvente. Esta distribución de cargas negativas, positivas y dipolos (solvente), que hemos definido como atmósfera iónica. En una solución existen tantas atmósferas iónicas como iones existan en la solución, de manera que cada ión pertenece a la atmósfera de otro ión.

La atmósfera iónica está caracterizada por su *radio de Debye r_D, de apantallamiento o de la atmósfera iónica* (todas definiciones equivalentes). Este radio es la distancia a la cual, si se concentraran todas las cargas eléctricas de esta atmósfera, el potencial eléctrico generado en la posición del ión central es exactamente igual al que genera esta distribución estadística de cationes y aniones presentes en la atmósfera.

Para un electrolito 1:1, este radio es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica I y para este tipo de electrolitos, con I = c, se puede escribir, $r_D \propto 1/\sqrt{c}$. La constante de proporcionalidad depende de la

temperatura y de la constante dieléctrica del medio.

En equilibrio, el desplazamiento de cada ión ocurre en una escala de tiempo mayor al tiempo en que la atmósfera iónica relaja acompañando al ión en su movimiento. La reorganización de la atmósfera está caracterizada por un tiempo de relajación τ_R. En condiciones de equilibrio, este tiempo es menor que el tiempo promedio que requiere el ión para moverse de una posición a otra en la solución como consecuencia del movimiento térmico. Diremos que la atmósfera relaja al equilibrio a una velocidad mayor que la velocidad con la que se mueve el ión.

En presencia de un campo eléctrico externo, la velocidad v_d impuesta sobre cada ión, determina que el tiempo de relajación sea del orden o mayor que el tiempo requerido por el ión para desplazarse en la solución. El concepto de atmósfera iónica colapsa en estas condiciones. Como consecuencia del desplazamiento de los iones, desaparece la distribución esférica en el entorno de cada ión, generando una serie efectos que convienen analizar con atención.
Consideremos la situación esquematizada en la Fig. 18.14, correspondiente a una solución en equilibrio **(a)**, y a la cual, en un instante t = 0 se le aplica un campo eléctrico **E** durante un tiempo mayor que el tiempo de relajación ($t > \tau_R$) **(b)**, y luego este campo se interrumpe **(c)**. El análisis de los cambios se realizará en el contexto de la teoría de Debye-Hückel.

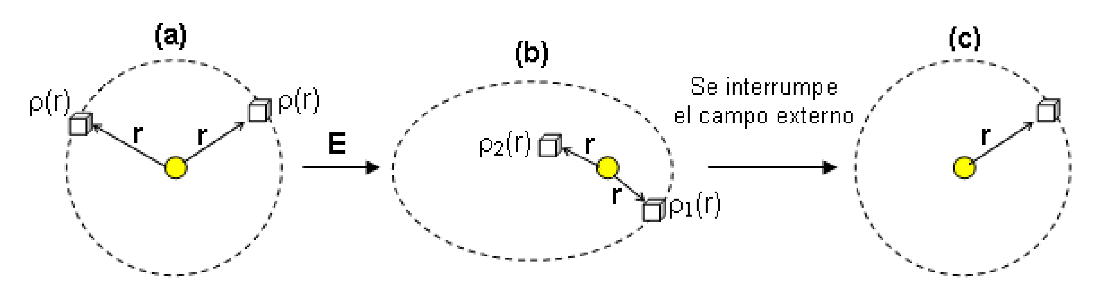


Fig. 18.14: *Efecto del campo eléctrico sobre la distribución de carga sobre la distribución de carga.*

Antes de aplicar el campo **E**, la distribución de carga alrededor del ión central posee simetría esférica, es decir, la densidad de carga dos elementos de

volumen a la distancia **r** es la misma. Al aplicar el campo, se produce un flujo de cargas hacia sus respectivos electrodos en la celda. Estos desplazamientos determinan que la atmósfera iónica deje de tener sentido, y en términos sencillos que el mismo concepto de simetría esférica desaparezca.

Sin embargo, debido a los tiempos propios τ de desplazamientos de las partículas, la velocidad de *deriva* v_d impuesta por el campo **E** externo, así como la existencia de los campos eléctricos asociados a cada una de las partículas se traduce en una tendencia del sistema a reorganizar la atmósfera iónica alrededor de cada partícula en la dirección en la que migra, mientras que tiende a disgregarse en la dirección opuesta. La densidad de carga es tal que en un elemento de volumen en la dirección de flujo $\rho_1(r)$, siempre es levemente superior (en valor absoluto) que la que debería medirse que en un elemento de volumen en la dirección opuesta al flujo, indicada como $\rho_2(r)$ en la Fig. 18.14.

Si se interrumpe el campo, y se espera un tiempo $t > \tau_R$, el sistema retorna a las condiciones iniciales. Las moléculas del solvente juegan en todo este proceso un papel importante, como se discutirá más adelante. La distribución asimétrica de cargas genera fuerzas que operan sobre cada ión central oponiéndose a su desplazamiento, disminuyendo de esta manera su movilidad.

El análisis de cómo la distribución de cargas afecta la movilidad de cada ión, fue formulado en 1923 por Peter J.W. Debye (1884-1966) y Erich Hückel (1896-1980). La solución hallada describe el comportamiento experimental observado, pero no da una respuesta exacta al problema, aún en soluciones diluida. Fue Lars Onsager (1903-1976), quien en 1926 formuló una respuesta cuantitativa a este problema.

El tratamiento a desarrollar está basado en las consideraciones y supuestos del modelo de Debye-Hückel. En este enfoque, no se tiene en cuenta en forma explícita el carácter en zigzag del recorrido de las partículas debido al movimiento browniano. Esta es básicamente la diferencia con el tratamiento de Onsager, donde este movimiento es considerado en el análisis.

Nota histórica

Peter J. Debye *(Holanda 1884, EE.UU 1966) contribuyó significativamente a la interpretación de la capacidad calorífica de sólidos (1913), al estudio de soluciones de electrolitos junto a E. Hückel y la conductividad eléctrica de las mismas, así como en el campo de la estructura molecular. Recibió el Premio Nobel de Química en 1936 por sus trabajos científicos.*

Erich Hückel *(Alemania, 1896-1980) colaboró con P. Debye en lo que es hoy conocida como la teoría de Debye-Hückel, estudió las estructuras de moléculas con electrones pi, desarrollando el primer método empírico para resolver este tipo de sistemas, que todavía forma parte de los cursos de química y fisicoquímica.*

Lars Onsager *(Noruega, 1903, EE.UU ,1976) contribuyó al desarrollo de la termodinámica de los procesos irreversibles. En 1925 amplió la teoría de Debye-Hückel de la conductividad incorporando el movimiento browniano en el análisis de estos sistemas. En 1929 introdujo las relaciones recíprocas que llevan su nombre. Realizó estudios en propiedades ferromagnéticas, mecánica estadística en transiciones de fase, etc. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1968.*

18.15 Tratamiento simplificado de los efectos electroforéticos y de relajación

En este tratamiento, basado en la teoría de Debye-Hückel, se retendrá como parámetro al radio de la atmósfera iónica o radio de Debye,

$$r_D = \kappa^{-1} = C(\varepsilon,T)\big/\sqrt{c}\ ,$$

donde ε es la constante dieléctrica del solvente a la temperatura T y C(ε,T) representa la constante de proporcionalidad ya mencionada (Ver la Ec. 14.82 a 14.84 en el Capítulo 14).

El campo externo aplicado actúa sobre todos los iones de la solución, y en este proceso el ión considerado y la atmósfera se desplazan en direcciones opuestas. Durante el desplazamiento el ión impulsado por el campo **E** nunca vuelve a retomar la posición central que le caracteriza en condiciones de equilibrio (a menos que el campo se interrumpa). Al desplazarse el ión bajo la acción de E, la distribución de carga que tiende a formarse en la dirección en la que el ión se desplaza y a desaparecer en dirección opuesta. Este proceso genera una distribución asimétrica del campo electrostático. El campo eléctrico que genera esta distribución asimétrica está desfasado en tiempo y espacio respecto de la posición instantánea del ión en su migración. Este efecto se

conoce como ***efecto de relajación***. En otras palabras, las cargas (positivas y negativas) responden a una posición local del ión distinta a la que se encuentra en ese instante. La distribución de cargas asimétricas en constante reordenamiento genera un "*campo de relajación*" mientras el ión se mueve, y este campo genera fuerzas (*de relajación* $\mathbf{F}_R$) que tienden a disminuir la velocidad del ión. El segundo efecto tiene en cuenta que la atmósfera posee una carga opuesta al ión que le da origen. El ión y su atmósfera se mueven en direcciones opuestas. El efecto de este movimiento de la atmósfera genera fuerzas sobre el ión que reducen su velocidad. A este fenómeno se le llama ***efecto electroforético***. En proceso participan activamente las moléculas del solvente y las fuerzas que actúan se denominan electroforéticas ($\mathbf{F}_E$).

Consideremos una partícula de carga $z_k e_0$ que se desplaza en un medio de viscosidad η. En condiciones de *dilución infinita*, el desplazamiento del ión será consecuencia de una fuerza externa $\mathbf{F}_0$, la que le imprimirá una velocidad de deriva v_0. Si este mismo proceso ocurre en presencia de una distribución de cargas positivas y negativas asimétrica, hay que considerar las dos fuerzas $\mathbf{F}_R$ y $\mathbf{F}_E$ que se oponen a su desplazamiento, contribuyendo a la disminución de su velocidad en cantidades que designaremos v_R y v_E respectivamente. La composición de estas fuerzas se esquematiza en la Fig. 18.15. La velocidad v_d impuesta por el campo externo puede escribirse como $v_d = v_0 - (v_E + v_R)$.

El cálculo de estas fuerzas, y por lo tanto de las contribuciones a la disminución de la velocidad v_0 es el tema a discutir en los siguientes párrafos. La descripción de los efectos electroforéticos y de relajación puede realizarse trabajando con la idea subyacente de la atmósfera iónica, de manera que el efecto neto pueda visualizarse de la forma esquematizada en la Fig. 18.15 (a) (b) (c). En este esquema, el efecto electroforético se describe como el *arrastre* del ión central en sentido opuesto al mismo por una "seudopartícula" de radio $r_D = \kappa^{-1}$, en el que además de las contribuciones individuales de cationes y aniones sobre dicho ión, participan las moléculas del solvente que acompañan al movimiento de la atmósfera. Esto determina una resistencia viscosa f_η al desplazamiento del ión de referencia que debe considerarse en el análisis. Por otro lado, el efecto de relajación puede visualizarse como la respuesta a la

separación del ión de su posición central, generando una fuerza $\mathbf{F}_R$ que tiende a oponerse a este desplazamiento. El esquema pone de relieve la suma de ambos efectos, como una manera de aproximar a la situación real.

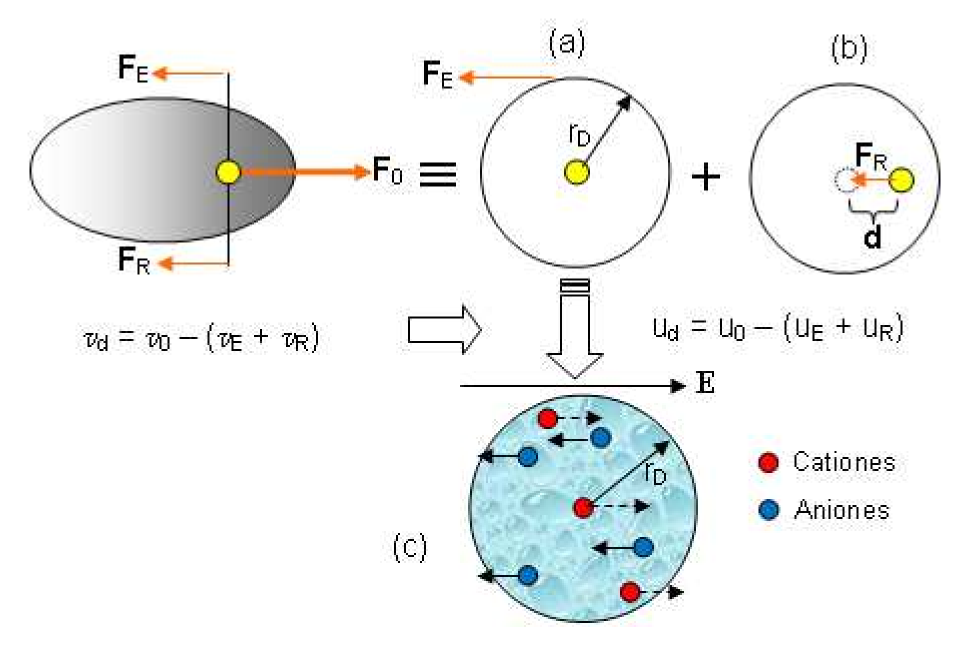


Fig. 18.15: *Esquematización de los efectos electroforéticos (a) y de relajación (b). En el esquema (c) se muestra los desplazamientos de las partículas según su carga en presencia del campo* ***E.***

18.15.1 Efecto electroforético

Se prescindirá del subíndice que identifica a los cationes y aniones por simplicidad.

La seudopartícula de radio r_D y carga **-**ze_0 arrastra al ión en un medio viscoso bajo el efecto del campo externo, disminuyendo la velocidad del ión de referencia en v_E. La ecuación de Stokes describe este efecto originado por la fuerza externa, es decir, $6\pi \cdot \eta \cdot r_D \cdot v_E = z \cdot e_0 \cdot E$.

Por el efecto electroforético (u_E), la magnitud de esta disminución está dada por

$$u_E = \frac{v_E}{E} = \frac{z \cdot e_0}{6\pi \cdot \eta \cdot r_D} \quad \Rightarrow \quad u_E = \frac{z \cdot e_0}{6\pi \cdot \eta \cdot C(\varepsilon, T)}\sqrt{I} \qquad \mathbf{18.49}$$

Si sólo estuviese presente el efecto electroforético, debería esperarse que $u_E = u_0 - A' \cdot \sqrt{I}$, resultado que es consistente con el comportamiento descrito por la Ec. 18.48.

18.15.2 Efecto de relajación

En la Fig. 18.15b, se esquematiza este efecto, considerando que el ión está desplazado de su posición de equilibrio una cierta distancia **d** (no sujeta al movimiento browniano), y la atmósfera “reacciona” tratando de llevar al ión a su posición central.

La disminución a v_d por la existencia de este efecto, debe tratársele sobre la base de la movilidad absoluta, pues las naturaleza de la fuerza de relajación, que es respuesta a la aparición de la asimetría en la distribución de carga originado por una partícula con una movilidad absoluta u^o_{abs}. En consecuencia

$$\vee_R = u^0_{abs} \cdot F_R \qquad \textbf{18.50a}$$

La fuerza F_R es debida al “campo de relajación o de asimetría” y debe ser proporcional a la distancia de separación del ión de la posición central. Luego, $\mathbf{F}_R = \beta.\mathbf{d}$**,** donde β es un factor de proporcionalidad. La fuerza tomará un valor máximo cuando la partícula se desplace una distancia igual al radio de la atmósfera iónica r_D. Luego, $\mathbf{F}_{Rmáx} = \beta.r_D$. Reemplazando β en la Ec. 18.50,

$$F_R = F_{R,máx}\frac{d}{r_D} \qquad \textbf{18.50b}$$

La fuerza $F_{R,máx}$ estará dada por la ley de Coulomb,

$$F_{R,máx} = \frac{(z \cdot e_0)^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r r_D^2} \qquad \textbf{18.50c}$$

Por lo tanto, la relación d/r_D en la Ec. 18.50b, es la fracción de la distancia recorrida por el ión central de la posición central en una esfera de radio r_D.

18.15.3 Estimación del tiempo de relajación

Consideremos un sistema en equilibrio, y el ión central, de carga $z_k e_0$, rodeado por una distribución de carga simétrica. En un instante t_o, se descarga el ión central sin que la atmósfera responda a este proceso en forma instantánea. En ausencia del campo que tiende a ordenar a los iones según su naturaleza, la atmósfera comienza un proceso de desintegración, hasta que su desaparición completa alrededor de la partícula descargada.

El tiempo requerido para que este proceso ocurra es el tiempo de relajación τ_R. Esta descripción se esquematiza en la Figura 18.16.

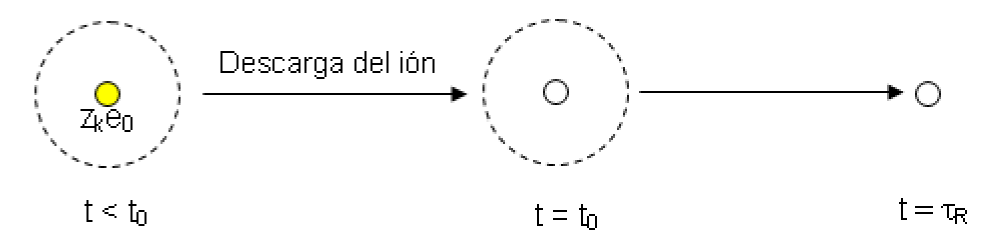


Fig 18.16: *Interpretación del tiempo de relajación basado en el tiempo que tarda en desarmarse la atmósfera iónica si se retira la carga de un ión central en equilibrio con aquélla.*

Los iones de la atmósfera (cationes y aniones), a partir de t_0, inician una serie de desplazamientos aleatorios. La ecuación de Einstein-Schmoluchowski (Ec. 17.75 del Capítulo 17) describe bien este proceso difusional, $D = \dfrac{<\Delta^2>}{2\tau}$.

Admitiremos que un ión deja de pertenecer a la atmósfera cuando recorre en promedio una distancia cuadrática media del orden del radio de Debye, es decir, $\sqrt{<\Delta^2>} \approx r_D$. El tiempo de relajación puede estimarse de la siguiente manera:

$$\tau_R \approx \frac{r_D^2}{2D} \qquad \textbf{18.51}$$

En un electrolito 1:1, tipo NaCl, y para una concentración 1.10^{-4} M, $r_D \approx 300$ Ǻ = 300 pm. Considerando un coeficiente de difusión del orden de $D \approx 3x10^{-9}\ m^2.s^{-1}$, puede estimarse el tiempo de relajación correspondiente

$$\tau_R \approx \frac{\left(3\times10^{-8}\,m\right)^2}{2\times3\times10^{-9}\,m^2 s^{-1}} = 1{,}5\times10^{-7}\,s$$

Para una solución $1x10^{-3}$ M, el radio de Debye es aproximadamente 100 Ǻ, y para el mismo coeficiente de difusión, se estima el siguiente valor,

$$\tau_R \approx \frac{\left(1\times10^{-8}\,m\right)^2}{2\times3\times10^{-9}\,m^2 s^{-1}} \approx 1{,}7\times10^{-7}\,s$$

Recordando la Ec. 18.43, $D = \dfrac{kT}{|z|e_0}u$ e introduciendo en ella la definición de movilidad absoluta, $u_{abs} = \dfrac{u}{|z|e_0}$, se obtiene $D = u_{abs} \cdot kT$. Reemplazando esta expresión en la Ec. 18.51, se establece la relación que vincula el tiempo de relajación con la movilidad absoluta.

$$\tau_R \approx \frac{r_D^2}{2 \cdot u_{abs} \cdot kT} \qquad \textbf{18.52}$$

La distancia que recorre el ión en un tiempo del orden de τ_R, está directamente relacionado con la velocidad del ión v_0,

$$d = \vee_0 \tau_R \approx \frac{r_D^2}{2 \cdot u_{abs} \cdot kT} \vee_0 \qquad \textbf{18.53}$$

Reemplazando la Ec. 18.53 en la Ec. 18.50b junto con la Ec. 18.50c, se deduce

$$F_R = F_{R,máx} \frac{d}{r_D} = \frac{(z \cdot e_0)^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r r_D^3} \vee_0 \tau_R = \frac{(z \cdot e_0)^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r r_D^3} \vee_0 \frac{r_D^2}{2u_{abs}^0 kT}$$

Simplificando y reordenando, se obtiene finalmente

$$F_R = \frac{(z \cdot e_0)^2}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot u_{abs}^0 kT \cdot r_D} \vee_0 \qquad \textbf{18.54a}$$

Como $\vee_0 = u_{abs}^0 \cdot F$, por definición de movilidad absoluta, con F = z.eo.E, puede escribirse,

$$F_R = \frac{(z \cdot e_0)^3}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot kT \cdot r_D} E \qquad \textbf{18.54b}$$

Reemplazando esta expresión en la Ec. 18.50a, $\vee_R = u_{abs}^0 \cdot F_R$, se obtiene

$$\vee_R = \frac{(z \cdot e_0)^3}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot kT \cdot r_D} u_{abs}^0 E \quad \Rightarrow \quad \frac{\vee_R}{E} = u_R = \frac{(z \cdot e_0)^3}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot kT \cdot r_D} u_{abs}^0 \qquad \textbf{18.55}$$

L. Onsager (1925) corrige esta expresión, introduciendo el movimiento browniano en reemplazo de las trayectorias lineales en el tratamiento de la contribución del campo de relajación en el marco de la teoría de Debye-Hacker previamente descripta.

Con esta consideración, la Ec. 18.52 cambia a $\tau_R \approx \frac{r_D^2}{3 \cdot u_{abs} \cdot kT}$ e introduciendo un factor de corrección $\frac{w}{2 \cdot z^2}$. Así se obtiene la Ec. 18.56, (y escribiendo $\varepsilon = 4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r$)

$$u_R = \frac{z \cdot e_0^3}{2 \cdot \varepsilon \cdot kT \cdot r_D} w \cdot u_{abs}^0 \qquad \textbf{18.56}$$

donde

$$w = |z_\oplus z_\Theta| \frac{2 \cdot q}{1+\sqrt{q}} \quad \text{y} \quad q = |z_\oplus z_\Theta| \frac{(\lambda_\oplus + \lambda_\Theta)}{(z_\oplus + |z_\Theta|)\cdot(z_\oplus \lambda_\oplus + |z_\Theta| \cdot \lambda_\Theta)} \qquad \textbf{18.57}$$

Dado que es más frecuente trabajar con movilidad electroquímica u^o, la misma se puede introducir en la Ec. 18.56 y así hallar la contribución del efecto de relajación a la disminución de la movilidad electroquímica.

$$u_R = \frac{e_0^2}{6 \cdot \varepsilon \cdot kT \cdot r_D} w \cdot u^0 \qquad \textbf{18.58}$$

Debido a que $r_D = \frac{C(\varepsilon,T)}{\sqrt{I}}$, resulta

$$u_R = \frac{e_0^2}{6 \cdot \varepsilon \cdot kT \cdot C(\varepsilon,T)} w \cdot u^0 \sqrt{I} \qquad \textbf{18.59}$$

El efecto de relajación disminuye la movilidad de los iones y su contribución es proporcional √I, consistente con la Ec. 18.48.

18.16 Dependencia de la movilidad con la concentración

La movilidad del ión en presencia de estos efectos está dada por $u = u_0 - (u_E + u_R)$, tal como se esquematiza en la Fig. 18.15. Si ahora se introducen las expresiones para u_E (Ec. 18.49) y u_R (Ec. 18.59), se obtiene

$$u = u_0 - \left[\frac{z \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot} + \frac{e_0^2}{6 \cdot \varepsilon \cdot kT \cdot} w \cdot u^0 \right] \frac{1}{r_D}$$

Introduciendo la expresión para el radio de Debye,

$$u = u_0 - \left[\frac{z \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot C(\varepsilon,T)} + \frac{e_0^2}{6 \cdot \varepsilon \cdot kT \cdot C(\varepsilon,T) \cdot} w \cdot u^0 \right] \sqrt{I} = u_0 - K' \cdot \sqrt{I} \qquad \textbf{18.60}$$

Con K' definido como

$$K' = \frac{z \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot C(\varepsilon,T)} + \frac{e_0^2}{6 \cdot \varepsilon \cdot kT \cdot C(\varepsilon,T) \cdot} w \cdot u^0 = A^* + B^* u^0 \qquad \textbf{18.61}$$

En la Ec. 18.61, K' dependerá de la movilidad a dilución infinita de cada especie, mientras que los términos A* y B* son funciones de las propiedades del solvente (viscosidad y la constante dieléctrica) y la temperatura.

La expresión para la conductividad molar se obtiene una expresión sencilla para la ecuación de Debye-Hückel-Onsager

$$\Lambda_m = F(z_{\oplus}u_{\oplus} + z_{\ominus}u_{\ominus}) = F(z_{\oplus}u_{\oplus}^0 + z_{\ominus}u_{\ominus}^0) - [A + B\cdot(z_{\oplus}u_{\oplus}^0 + z_{\ominus}u_{\ominus}^0)]\cdot\sqrt{c} \qquad \textbf{18.62a}$$

Esta expresión se puede llevar a una forma más compacta,

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - [A + B\cdot\Lambda_m^0]\cdot\sqrt{c} \qquad \textbf{18.62b}$$

Para un electrolito $z_{\oplus} = z_{\ominus} = z$ (en valor absoluto)

$$A = \frac{z\cdot e_0}{3\cdot\pi\cdot\eta\cdot C(\varepsilon,T)}F \qquad \textbf{18.63}$$

$$B = \frac{e_0^2}{6\cdot\varepsilon\cdot kT\cdot C(\varepsilon,T)\cdot}w \qquad \textbf{18.64}$$

Introduciendo la expresión para C(ε,T), los efectos electroforéticos (visto a través de A) y de relajación (visto a través de B) se expresan ahora como

$$A = \frac{z\cdot e_0\cdot F}{3\cdot\pi\cdot\eta\cdot}\left(\frac{8\pi\cdot z^2e_0^2\cdot N_0}{1000\cdot\varepsilon\cdot kT}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{18.65}$$

$$B = \frac{w\cdot e_0^2}{6\cdot\varepsilon\cdot kT}\left(\frac{8\pi\cdot z^2e_0^2\cdot N_0}{1000\cdot\varepsilon\cdot kT}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{18.66}$$

Para este tipo de electrolitos (z:z valentes), $w = \dfrac{z^2}{1+\dfrac{1}{\sqrt{2}}}$. Para un electrolito 1:1, w = 0,5859, mientras que para un electrolito 2:2, w = 2,3436.

Los valores de A y de B a 25℃ en distintos solvent es para electrolitos 1:1 tienen los valores que se presentan en la Tabla 18.12.

Tabla 18.12: *Constantes A y B de la ecuación de Debye-Hückel-Onsager a 25℃ para electrolitos 1:1 valentes en distintos solventes*

Solvente	A/S.cm^2.mol^{-1}.M$^{-1/2}$	B/M$^{-1/2}$
Agua	60,20	0,229
Metanol	156,1	0,923
Etanol	89,7	1,83
Acetona	32,8	1,63
Acetonitrilo	22,9	0,716
Nitrometano	125,1	0,708
Nitrobenceno	44,2	0,776

La ecuación 18.62, con los valores de A y B en agua, permite predecir los valores de las pendientes de las gráficas de Λ_m vs $\sqrt{c}$. En la Tabla 18.13 se comparan valores experimentales de las pendientes experimentales con aquéllos calculados con ayuda de esa ecuación. La concordancia es aceptable, pero no suficiente. Las hipótesis implícitas en el modelo de Debye-Hückel, extendidas al problema de la conducción electrolito, aún con el tratamiento exacto de Onsager, determina que el modelo sólo es aplicable a soluciones diluidas ($c<10^{-3}$ M).

Tabla 18.13: *Comparación entre resultados las pendientes experimentales y teóricas.*

Electrolito	LiCl	$NaNO_3$	KBr	CsCl	$MgCl_2$
Experimental	81,1	82,4	87,9	76,0	144,1
Teórica	72,7	74,3	80,2	80,5	145,6

En la Fig. 18.16, se muestra el comportamiento experimental observado y se le compara con aquel predicho por la ecuación de Debye-Hückel-Onsager.

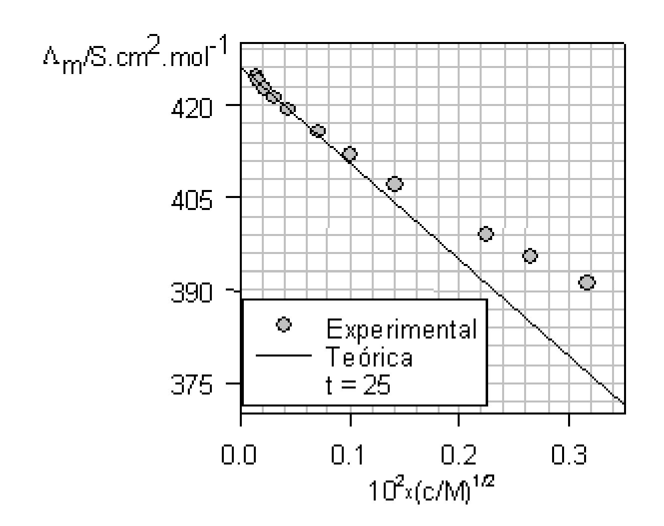


Fig 18.16: *Comparación entre Λm experimental y la calculada a partir de la teoría de Debye-Hückel-Onsager.*

18.17 Formas extendidas de origen empírico para la conductividad molar

La discrepancia entre los valores experimentales y los calculados a partir de la ecuación de 18.62 puede remontarse siguiendo el tratamiento propuesto por T. Shedlovsky (J. Am. Chem. Soc., **54**, (1932), 2758).

La representación gráfica está basada en el procedimiento de Kohlrausch combinado con la expresión teórica hallada en el marco del modelo de Debye-Hückel-Onsager, con el fin de determinar la conductividad molar a dilución infinita.

El procedimiento es sencillo. Se calcula la conductividad molar a dilución infinita a partir de cada medida experimental individual de Λ_m, ***admitiendo que los coeficientes A y B son estrictamente válidos***. Por lo tanto, las desviaciones observadas en la Fig. 18.16 se transfieren al valor de la conductividad que se desea evaluar. Esta conductividad calculada en forma individual puede considerarse como el valor aparente de esta propiedad. Llamando $\Lambda^o_{m,ap}$ al resultado de estos cálculos individuales, se tendrán tantos valores como resultados experimentales se midan en un experimento de conductividad.

Los valores de $\Lambda^o_{m,ap}$ se calculan reordenando de la siguiente forma la Ec. 18.62

$$\Lambda^0_{m,ap} = \frac{\Lambda_m + A \cdot \sqrt{c}}{1 - B \cdot \sqrt{c}} \qquad \textbf{18.67}$$

Se observa que el valor calculado de $\Lambda^o_{m,ap}$ a partir de medidas individuales de la conductividad molar no es constante, pero presenta un comportamiento sistemático frente a la concentración. En el límite para c→0, debe verificarse que

$$\frac{lím}{c \to 0} \Lambda^0_{m,ap} = \Lambda^0_m \qquad \textbf{18.68}$$

En las Fig. 18.17 se presentan los comportamientos de las conductividades molares aparentes a dilución infinita como función de la concentración en soluciones de HCl, NaCl y KCl a 25°C. La no constancia de la magnitud calculada por la Ec. 18.67 es consecuencia de la falta de las limitaciones del modelo soluciones relativamente diluidas.

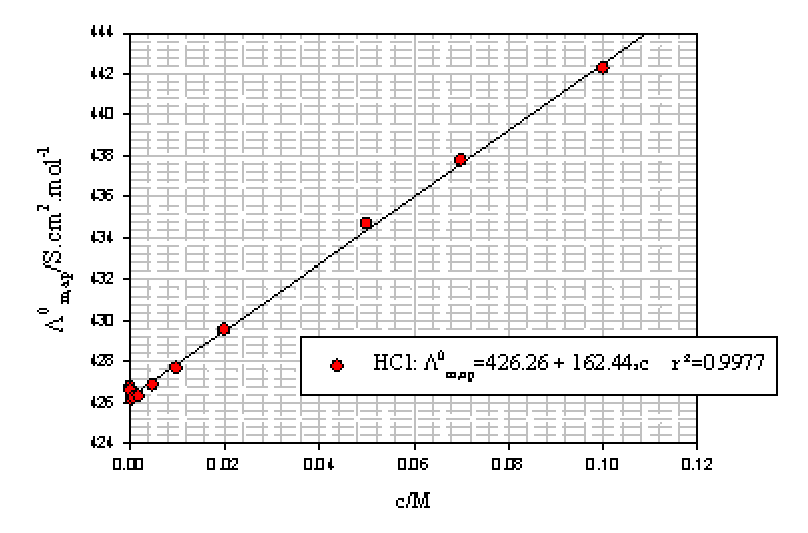


Fig. 18.17a: *Determinación de la $\Lambda^o{}_m$ de HCl a 25°C mediante el método de Shedlovsky*

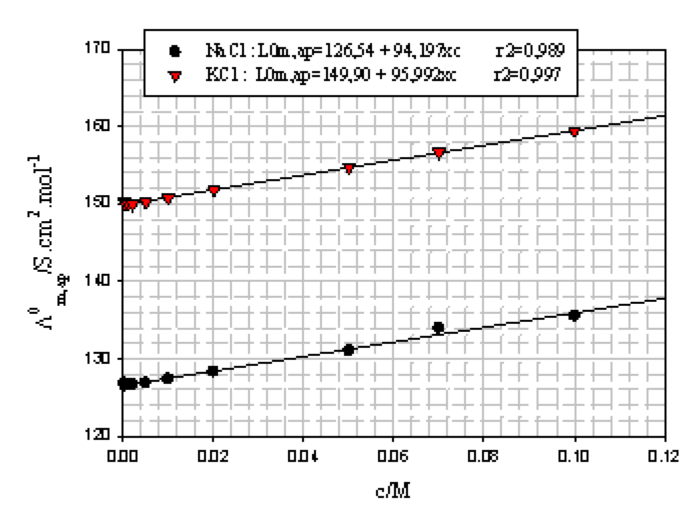


Fig. 18.17b: *Determinación de $\Lambda^o{}_m$ a 25°C de NaCl y de KCl por el método de Shedlovsky*

El comportamiento de $\Lambda^o{}_{m,ap}$ con la concentración es lineal, hipótesis adecuada en soluciones diluidas y hasta concentraciones del orden de 10^{-1} M. De esta forma puede escribirse

$$\Lambda^0_{m,ap} = \frac{\Lambda_m + A\cdot\sqrt{c}}{1 - B\cdot\sqrt{c}} = \Lambda^0_m + b\times c \qquad \textbf{18.69}$$

Reordenando la Ec. 18.69, se obtiene

$$\Lambda_m = \Lambda^0_m - (A + B\cdot\sqrt{c}) + b\times c - B\times b\times c^{3/2} \qquad \textbf{18.70}$$

En la Fig. 18.18 se observa el nivel de ajuste de la Ec. 18.70 para soluciones de HCl. Los parámetros empleados son los que se indican en la Fig. 18.17a.

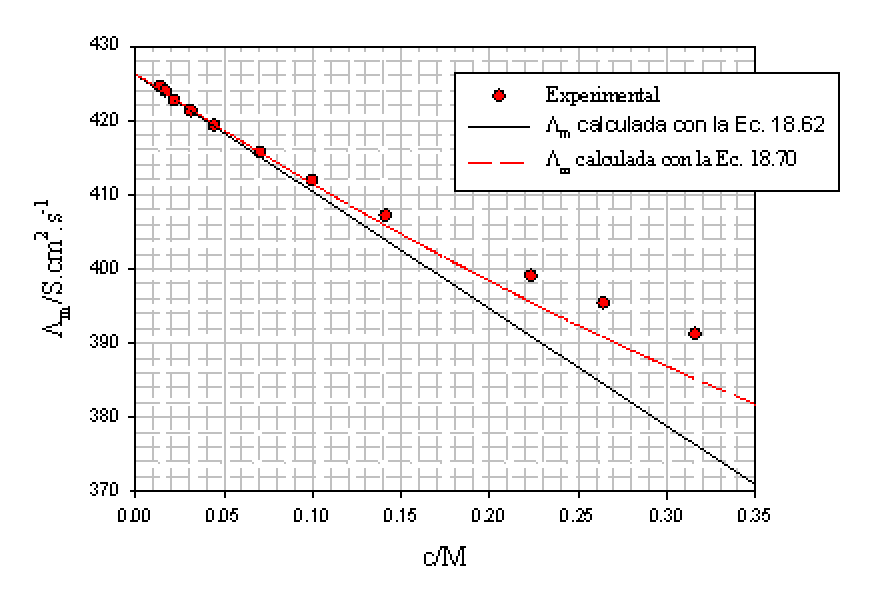


Fig. 18.18: *Conductividad molar de soluciones de HCl a 25°C y la comparación con los comportamientos esperables por las ec.18.62 y 18.70.*

Esta comparación permite observar que es posible extender en forma empírica la expresión para evaluar la conductividad molar hasta el orden de 0,1-0,2 M. En general, muchos sistemas cumplen con el tipo de relación que se expresa en la Ec. 18.71,

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B \cdot \sqrt{c}) + \beta_1 \times c + \beta_2 \times c^{3/2} + \beta_3 \times c \times \ln c + ... \qquad \textbf{18.71}$$

Por ejemplo, para soluciones de KCl a 25°C, se conoce que la siguiente ecuación empírica ajusta el comportamiento experimental más allá de la región de concentración donde vale el modelo estudiado y que se emplea para fines de calibración de los equipos para medidas de conductividad.

$$\Lambda_m = 149{,}84 - 94{,}84\sqrt{c} + 228{,}9 \cdot c - 264{,}2 \cdot c^{3/2} + 58{,}6 \cdot c \cdot \log c \qquad \textbf{18.72}$$

El método sugerido por Shedlovsky, puede emplearse para determinar las conductividades molares iónicas.

Para ello, la conductividad molar se expresa como suma de dos contribuciones

$$\Lambda_m = \lambda_\oplus + \lambda_\ominus = \Lambda_{m.ap}^0 - [A + B \cdot \Lambda_{m.ap}^0] \cdot \sqrt{c} \quad con \quad \Lambda_{m.ap}^0 = \lambda_\oplus^{0,ap} + \lambda_\ominus^{0,ap} \qquad \textbf{18.73}$$

El parámetro A puede distribuirse por partes iguales entre cationes y aniones. En consecuencia, para cualquiera de las especies iónicas en solución se obtiene:

$$\lambda_m = \lambda_m^{0,ap} - [\frac{A}{2} + B \cdot \lambda_m^{0,ap}] \cdot \sqrt{c} \qquad \textbf{18.74}$$

La conductividad molar iónica puede estimarse a partir del conocimiento del número de transporte, $\lambda_m \approx t.\times \Lambda_m$. La igualdad vale a dilución infinita. Reemplazando en la Ec. 18.74 y despejando $\lambda^o_{m,ap}$

$$\lambda_m^{0,ap} = \frac{t \times \Lambda_m + \frac{A}{2} \cdot \sqrt{c}}{1 - B \cdot \sqrt{c}} \qquad \textbf{18.75}$$

Tomando el límite para c→0 en la Ec. 18.75 se debe verificar que $\lim_{c \to 0} \lambda_m^{0,ap} = \lambda_m^0$. Este tratamiento permite determinar la conductividad molar y las conductividades molares a dilución infinita con mayor precisión, y a la vez obtener expresiones extendidas de Λ_m aplicables a soluciones de c >10^{-3} M para el caso de electrolitos 1:1 valentes.

Ejemplo:

Empleando la información de la siguiente tabla, aplique el método de Shedlovsky y verifique la ley de migración independiente de los iones de Kohlrausch.

c 10^4 M	Λ_{HCl}	t_{Cl}	Λ_{NaCl}	t_{Cl}	Λ_{KCl}	t_{Cl}
2,0	424,53	--	125,56	--	148,9	--
3,0	423,86	--	125,21	--	148,56	--
5,0	422,62	--	124,50	--	147,80	--
10	421,24	--	123,72	--	146,93	--
20	419,27	--	122,67	--	145,70	--
50	415,68	--	120,58	--	143,52	--
100	411,88	0,1748	118,43	0,6081	141,27	0,5098
200	407,12	0,1736	115,65	0,6100	138,34	0,5098
500	398,97	0,1708		0,6122	133,33	0,5100
700	395,33	--		--	131,27	--
1000	391,20	0,1686		0,6147	128,90	0,5102

Para su análisis debe aplicarse la Ec. 18.75. El comportamiento observado se

muestra en la Fig. 18.19. Se observa que las conductividades molares iónicas aparentes para el ión cloruro convergen al mismo valor límite, verificando que a dilución infinita su conductividad molar es independiente del contraión en sus soluciones.

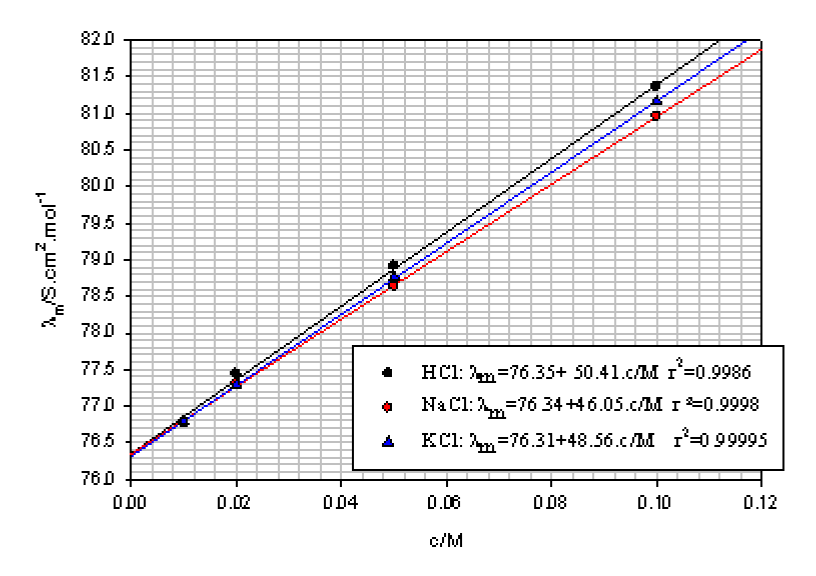


Fig. 18.19: *Aplicación del método de Sheldovsky a la conductividad iónica del ión cloruro. Verificación de la ley de migración independiente de los iones.*

18.18 Efectos de la intensidad del campo y de su frecuencia: Efecto Wien y efecto Debye-Falkenhagen

En el tratamiento desarrollado hasta ahora, no se ha considerado que la velocidad v_d y la carga total sean independientes de la intensidad del campo eléctrico aplicado, y de su frecuencia.

18.18.1 Efecto Wien

Wien observó la desviación de la ley de Ohm en soluciones de electrolitos a campos eléctricos elevados, del orden de 10^4-10^5 V/cm. En estas condiciones, la conductividad molar deja de ser constante y se vuelve función de la intensidad del campo aplicado.

En efecto, al estudiar la dependencia de la conductividad molar de una solución de una concentración dada como función de la intensidad del campo, se observa un crecimiento en la conductividad molar.

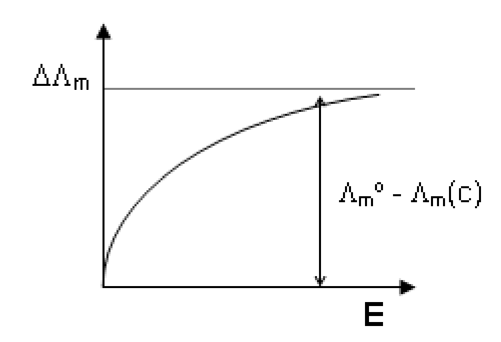


Fig. 18.20: *Incremento de la conductividad molar con la intensidad del campo eléctrico aplicado*.

El incremento observado a altas intensidades de campo es aproximadamente la diferencia entre el valor de la conductividad molar a la concentración de trabajo y la conductividad molar a dilución infinita. El efecto Wien está asociado con la desaparición de los efectos de relajación y electroforético a altos gradientes de potencial en el valor de esta magnitud con **E**.

El efecto va acompañado con un incremento relativamente lineal a campos bajos o moderados, pero cuando éste crece, la velocidad de aumento de la conductividad disminuye y tiende a un valor asintótico cercano a la diferencia entre las conductividades molares a dilución infinita y a la concentración de trabajo. La naturaleza de los iones (a través de sus cargas) influye notablemente la magnitud y extensión del incremento que se observa.

Para entender este efecto debe pensarse en el incremento de la velocidad de deriva como consecuencia del campo aplicado. Al incrementarse **E**, el tiempo que tarda un ión en desplazarse una distancia mayor que el radio de Debye se vuelve menor, y se alcanza un límite en que es menor que el tiempo de relajación de la atmósfera. El ión no experimenta fuerzas del campo de relajación ni tampoco efecto de arrastre de la atmósfera en dirección opuesta a su desplazamiento. La constante dieléctrica del medio depende de la intensidad del campo aplicado (a altos campos, tiende a disminuir), por lo que en un análisis detallado de este efecto debiera incluirse para interpretar como se altera los parámetros que expresan los efectos de relajación y electroforético.

En resumen, $\frac{lím}{E \to \infty} \Lambda_m(c) \approx \Lambda_m^0$ y simultáneamente $\frac{lím}{E \to \infty} (u_E + u_r) \to 0$

En la Fig. 18.21 se presentan resultados obtenidos en soluciones de KCl y de $MgSO_4$ al aplicar campos eléctricos elevados;

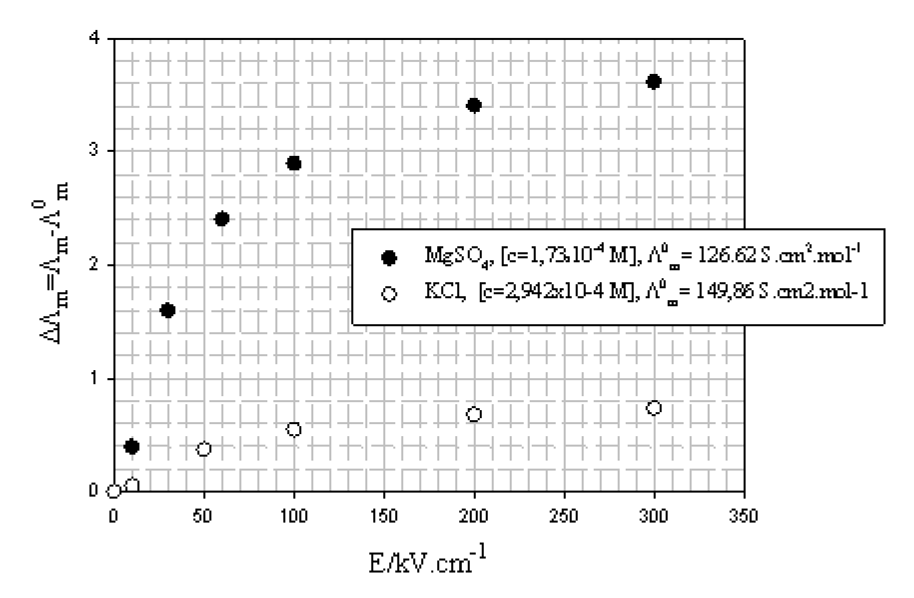


Fig. 18.21: *Incremento de la conductividad molar por el efecto Wien en soluciones de KCl y $MgSO_4$ a 25°C. (Fuente: J.A.Gledhill and A. Patterson, Jr., J. Phys. Chem.* ***56*** *(1952), 999-1005)*

18.18.2 Efecto Debye-Falkenhagen

Las medidas experimentales de la conductividad molar se realizan con corriente alterna. Si la frecuencia ω del campo externo se incrementa, a E constante, también se observa un incremento en la conductancia molar.

La energía de un campo oscilante puede experimentar o bien absorción o dispersión. El efecto observado es de dispersión. A frecuencias elevadas, superiores a 10^6 ciclos/s, el ión central altera su dirección de desplazamiento tan rápidamente que el efecto de asimetría deja de tener relevancia, pero el efecto electroforético no puede anularse. Esto determina un menor incremento en la conductancia comparado con el efecto Wien. (P. Debye and H. Falkenhagen, *Phys. Z.*, 1928, **29**, 121; P. Debye and H. Falkenhagen, *Phys. Z.*,1928, **29**, 401.).

En su movimiento, en la dirección que avanza el ión positivo, por ejemplo, la atmósfera tiene una carga levemente positiva, y negativa en la parte posterior. Esta distribución asimétrica del campo y las interacciones culómbicas entre las cargas se traduce en una disminución de la movilidad.

En la Fig. 18.22 se presenta el incremento relativo de la conductividad molar con el incremento de la frecuencia. La escala de abscisas expresa el ln(w.t). El

efecto de la frecuencia será poco significativo cuando la misma sea menor que $1/t_R$. Si la frecuencia se incrementa sobre este límite desaparecen las fuerzas de relajación y la conductividad eléctrica resultará independiente de la frecuencia.

El efecto, a altas frecuencias, tal como se indicara previamente $\lim_{\omega \to \infty} u_r \to 0$.

Determinando un incremento de la conductividad $\Lambda_{m,\omega}$ comparada con la correspondiente a bajas frecuencias ($\Lambda_{m,\omega=0}$).

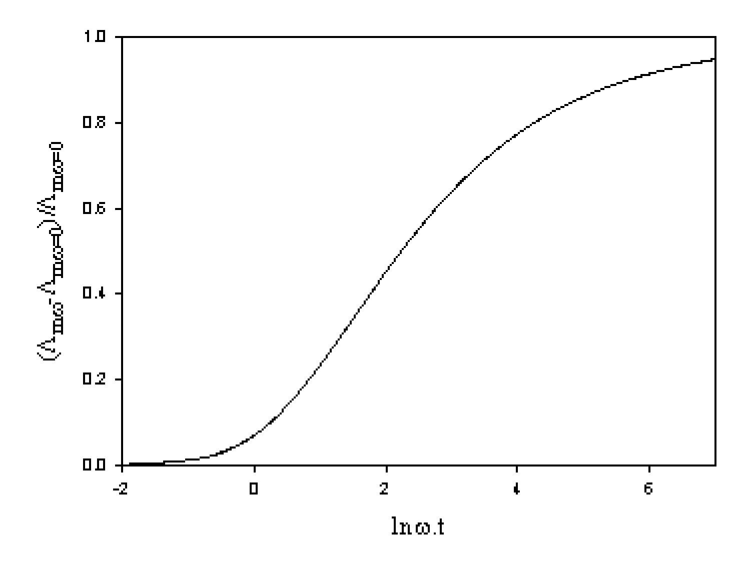
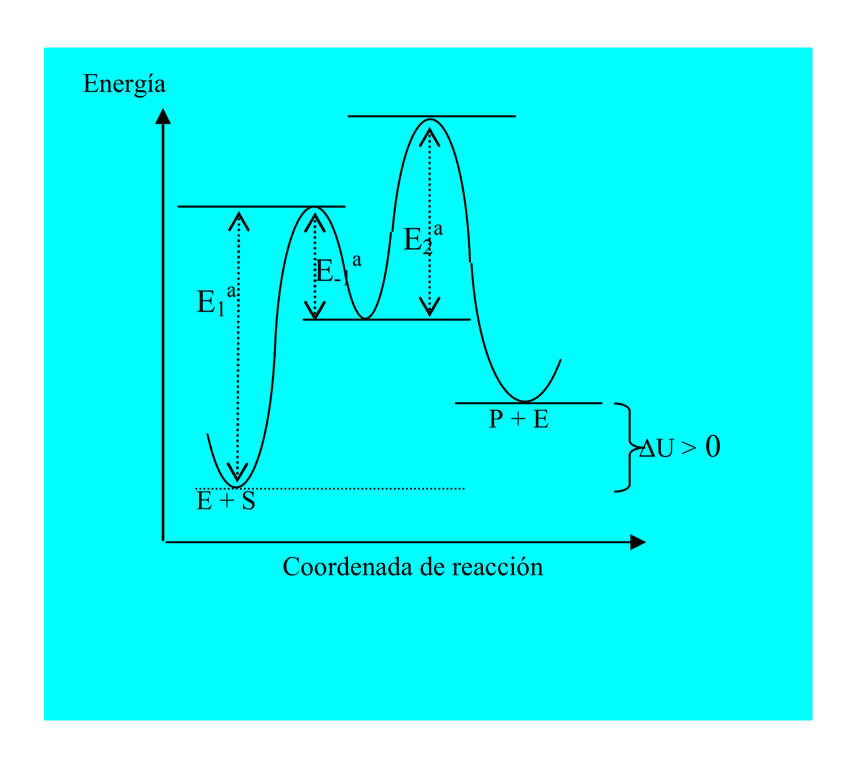


Fig. 18.22: *Incremento relativo de la conductividad molar para un electrolito 1:1 como función de la frecuencia del campo eléctrico. Fuente: Hans Falkenhagen, J.W. Williams, J. Phys. Chem., 33 (1929), 1121-1134*

Una características de los efectos de dispersión, es el carácter sigmoideo de la respuesta observada. En general, presentan una frecuencia a la cual la función que describe el efecto pasa por un punto de inflexión. El análisis de esta curva permite medir el tiempo de relajación de la atmósfera iónica.

CAPÍTULO 19

CINÉTICA QUÍMICA



Capítulo 19
Cinética Química

19.1 Introducción

El estudio de las reacciones químicas puede encararse desde el punto de vista termodinámico con el fin de establecer las condiciones en las cuáles estas pueden ocurrir en forma espontánea. Con este enfoque, no interesa conocer la evolución temporal de los mismos ni tampoco saber cómo es el o la suma de procesos que acompañan a la transformación cuando esta tiene lugar.

La cinética química, por el contrario, estudia la velocidad de estas transformaciones y se preocupa por conocer el mecanismo de la reacción, es decir como son las etapas que llevan a los reactivos desde la condición de reactivos a la de productos, incluyendo un conocimiento tan detallado como sea posible sobre los posibles intermediarios que pueden formarse durante la reacción, así como también conocer los factores que son relevantes y controlan la velocidad del proceso.

Los estudios asociados con la cinética de las reacciones químicas tienen importancia desde el punto de vista básico como aplicado. Desde el punto de vista fundamental, es relevante obtener información sobre todos los factores que influyen sobre la velocidad de la reacción. El conocimiento detallado de estos factores (concentración de reactivos, productos, temperatura, presión, características y propiedades del medio donde se lleva a cabo la reacción, etc.) es importante para el control cinético de procesos aplicados.

Así, por ejemplo, el desarrollo de nuevos solventes (*neotéricos*) y medios de reacción, tal como la que ofrecen fluidos en condiciones supercríticas y reacciones en medios iónicos es de mucho interés tecnológico. Por ejemplo, la reacción de Friedel-Crafts, que normalmente requiere 8 horas a 80℃, con un rendimiento del 80% y con formación de isómeros diferentes, cuando se realiza en líquidos iónicos requiere 30 segundos a 0℃, con un rendimiento del 98 % de un único isómero. El impacto positivo sobre el ambiente es evidente.

Para el estudio detallado de los distintos aspectos de la cinética química y de los principios fundamentales sobre la que se sustenta la interpretación teórica

de este campo de la fisicoquímica, se requieren conocimientos de estructura molecular y termodinámica estadística. Esto no implica que puedan desarrollarse las nociones fundamentales en diferentes niveles, y a medida que se progresa en el estudio del tema incorporar conceptos más avanzados.

19.2 Cinética química y termodinámica

En los procesos termodinámicos, no es necesario conocer como el sistema evoluciona desde un estado a otro, pero si es relevante en la cinética química. En la Tabla 19.1 se compararán algunas de las diferencias más importantes entre ambos enfoques. Sin embargo, la información de termodinámica es fundamental para el análisis cinético de numerosos procesos.

Tabla 19.1: Comparación entre objetivos generales entre la termodinámica y la cinética química

Termodinámica	Cinética química
Los resultados termodinámicos son independientes del camino, y no se requiere del conocimiento del mecanismo de reacción ni de la velocidad a la cuál ocurre el proceso	La determinación de la velocidad de reacción y el conocimiento del camino o de los canales de reacción son objetivos centrales en cinética química.
La determinación de la constante de equilibrio constituye un aspecto importante de la aplicación de la termodinámica a reacciones químicas. Sin embargo, es posible predecir constantes de equilibrio a partir del conocimiento de la estructura molecular, fundamentalmente la que proviene de las medidas e interpretación de espectros moleculares (microondas, infrarrojo, visible-ultravioleta).	En cinética química, la medida de la velocidad de reacción conduce al conocimiento de la constante de velocidad. Sin embargo, existen dificultades teóricas en la predicción de las constantes de velocidad a partir de la estructura molecular. Esta situación es compleja cuando la reacción es también compleja.

19.3 Conceptos básicos y aspectos formales de la cinética química

En cinética química es necesario definir los conceptos de velocidad de una

reacción química, ley de velocidad, orden de reacción cuando corresponda y establecer el mecanismo de una reacción identificando las etapas y su molecularidad a través de las cuales evoluciona temporalmente el sistema durante el proceso. Las tres primeras definiciones son magnitudes experimentales que se determinan sobre la base de cambios macroscópicos, mientras que el mecanismo es normalmente una hipótesis que debe ser objeto de verificación experimental y/o herramientas teóricas (normalmente basadas en la mecánica cuántica molecular).

19.4 Velocidad

La velocidad de una reacción química está relacionada con la medida del cambio de la concentración de las especies (reactivos o productos) por unidad de tiempo.

La medida de la velocidad requiere de la determinación de la concentración instantánea de las distintas especies. Se habla que es necesario determinar el perfil de concentraciones de reactivos o productos a medida que la reacción progresa en el tiempo.

La concentración de las especies participantes puede evaluarse por métodos químicos o físicos. En el primer caso, se hace necesaria la medida de la concentración deteniendo el proceso para su posterior tratamiento con técnicas analíticas convencionales (titulación, gravimetría, etc.). En el segundo tipo de análisis, se requiere que la concentración de alguna o todas las especies presentes en el sistema sean proporcionales a alguna propiedad física, básicamente que sea fácil de medir, una función lineal y sencilla de la concentración.

En el conjunto de técnicas que reúnen estas características pueden mencionarse:

- espectrofotometría IR, UV-visible, UV
- espectrometría de resonancia magnética nuclear, resonancia paramagnética electrónica, espectrometría de masa, etc.
- polarimetría, conductimetría, potenciometría, etc
- HPLC, cromatografías de gases o combinadas, etc

19.4.1 Extensión o grado de avance de reacción (ξ)

Dada una reacción

$$aA + vB \rightarrow cC \qquad \textbf{19.1}$$

se entiende por grado de avance a la medida del número de moles de reacción que tienen lugar cada vez que los reactivos reaccionan estequiométricamente para dar productos.

La velocidad de la reacción química indicada por la ecuación 1, puede evaluarse a partir de la medida con que A o B desparecen o por la formación de C. Si la concentración de A se expresa como [A] y ésta se mide en función del tiempo, puede llegar a obtenerse un perfil de su evolución temporal como el que se indica en la Figura 19.1,

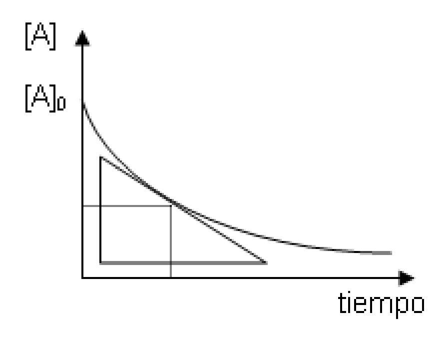


Fig. 19.1: *Perfil de concentración de uno de los reactivos como función del tiempo y definición de la velocidad instantánea como la medida de la pendiente de la recta tangente a la curva.*

Por ejemplo, para una cinética A + 2B → C, la velocidad a la que desaparece A es igual a la que aparece el producto C. A su vez cada vez que un mol de A reacciona, se consumen dos moles de B.

Esto determina que debe cumplirse -d[A]/dt = - ½ d[B]/dt = d[C]/dt.

En consecuencia, en la medida de los cambios de concentración debe prestarse atención a la estequiometría de la reacción. La velocidad con que A desaparece puede evaluarse directamente midiendo la pendiente en cualquier punto de la curva que describe la evolución temporal de la concentración de A (Fig. 19.1). La pendiente de la recta tangente a la curva, d[A]/dt al tiempo t da cuenta del cambio temporal por unidad de tiempo de la concentración de la especia A. Si en lugar de evaluar la evolución temporal de A se mide la de B o C, se observará que los valores de las pendientes serán diferentes si también lo son los coeficientes estequiométricos.

La definición de velocidad de una reacción química se realiza en forma general sobre la base del grado de avance ξ.

Así, la ecuación 19.1 puede representarse algebraicamente como cC - (aA + bB) = 0, es decir, $\sum_k \nu_k.A_k = 0$, con ν_k el coeficiente estequiométrico de la especie A_k que interviene en la reacción. En esta ecuación, ν_k es positivo si A_k es producto, mientras que toma valores negativos si A_k es reactivo.

Para hallar la expresión de la velocidad en términos de ξ, debe considerarse que *el número de moles* de la especie k-ésima en un instante de tiempo se expresa

$$n_k = n_k^0 + \nu_k \xi \qquad \textbf{19.2}$$

Luego,

$$\frac{dn_k}{dt} = \nu_k \frac{d\xi}{dt} \qquad \textbf{19.3}$$

La velocidad de la reacción se define como el número de moles de reacción que ocurren en la unidad de tiempo. Luego

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_k}\frac{dn_k}{dt} \qquad \textbf{19.4}$$

Por ejemplo, para la reacción A + 2B → C,

$n_A = n_A^0 - \xi(t)$ $\qquad$ $n_B = n_B^0 - 2.\xi(t)$ $\qquad$ $n_C = n_C^0 + \xi(t)$

La expresión de la velocidad de esta reacción queda definida (***independientemente de la especie cuya concentración se monitorea en el experimento***)

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_C}{dt} \qquad \textbf{19.5}$$

y para una reacción genérica, aA + bB → cC + dD

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c}\frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d}\frac{dn_D}{dt} \qquad \textbf{19.6}$$

19.4.2 Medida de la velocidad de una reacción

La velocidad de las reacciones químicas abarca un amplio intervalo de órdenes de tiempo. Existen reacciones muy lentas que pueden estudiarse siguiendo el cambio de concentraciones en el tiempo con un cronómetro estándar como

método convencional para monitorear la evolución temporal del proceso. Estas son reacciones que ocurren en tiempos superiores a las decenas de minutos hasta horas, días o en escalas de tiempo superiores. Por otro lado, existen otras reacciones que son suficientemente rápidas y para las cuales los métodos convencionales no son aplicables y debe recurrirse al registro digital de los cambios de concentración como función del tiempo. En estos casos, las reacciones pueden iniciarse y completarse en tiempos muy breves, por ejemplo en segundos, milisegundos, microsegundos, o aún en escala de tiempos inferiores.

Los desarrollos que se introdujeron en los últimos años permiten acceder a estudios en el campo de la cinética y fotoquímicas a escalas de tiempo del orden del femtosegundo (1.10^{-15} s).

En la Tabla 19.2 se listan reacciones y técnicas que pueden aplicarse al estudio de reacciones rápidas, incluyendo la escala de tiempo para las cuales son apropiadas.

Tabla 19.2: *Técnicas para el estudio de reacciones rápidas y ultrarrápidas*

	-------mezcla rápida-------															
	------------salto de presión------------															
	--------------salto de temperatura-----------------															
				----------------métodos acústicos--------------------												
	------------métodos electroquímicos---------------															
	---resonancia magnética nuclear---															
						resonancia paramagnética electrónica										
	-------------------métodos fotoestacionarios-------------------															
							------decaimiento de------ -------fluorescencia------									
	-------------------------- fotólisis flash (o laser flash photolisis)--													Femtoquímica		
	-------------------------------radiólisis de pulso---------------------------															
log $t_{1/2}$	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12	-13	-14	-15

Los tipos de procesos que pueden estudiarse en los distintos intervalos de tiempo menores a los pocos milisegundos se resumen en la Tabla 19.3:

Tabla 19.3: *Tipos de procesos en distintas escalas de tiempo menores a los 10 milisegundos hasta el atosegundo (10^{-18} s). La división temporal es cualitativa. Adaptado de A. Zewail, en Femtochemistry, F.C.De Schryver et al (Ed.), Wiley (2001)*

<table>
<tr><th>-log t/s</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16-18</th><th></th></tr>
<tr><td rowspan="6">Tipos de procesos</td><td colspan="2"></td><td></td><td colspan="5">Decaimiento radiativo (fluoresecencia - fosforesecencia)</td><td colspan="2">Movimientos rotacionales</td><td colspan="3">Movimientos vibracionales -</td><td></td><td>Movimientos entre estados eléctrónicos</td><td>Aspectos básicos</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td colspan="4">Cruce entre estados sistemas (o estados electrónicos de la misma o distinta mutliplicidad)- conversión interna</td><td>estado de transición y reacciones de intermediarios</td><td colspan="3">Resolución atómica - Procesos de una moléculas - Colisiones en líquidos</td><td></td><td>Aspectos de interés en fisica y en química</td></tr>
<tr><td colspan="2">Reacciones de radicales.</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td colspan="4">Reaccions de fotodisociación</td><td></td><td colspan="3">Reacciones de disociación</td><td></td><td rowspan="2">Procesos de interés químico</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="3">Reacciones de complejación</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td colspan="3">Procesos de transferencia de protones</td><td colspan="2">Procesos de abstracción, recombinación y eliminación</td><td colspan="2">Reacciones de Diels-Adler</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td colspan="3">Movimientos de proteínas</td><td colspan="4">Fotosíntesis</td><td></td><td></td><td rowspan="2">Procesos de interés biológico</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td colspan="3"></td><td colspan="4">Visión</td><td></td><td></td></tr>
</table>

Existe una correlación cualitativa entre la escala de tiempo de los procesos temporales y las dimensiones del sistema en estudio. Esta correlación se muestra en el siguiente esquema

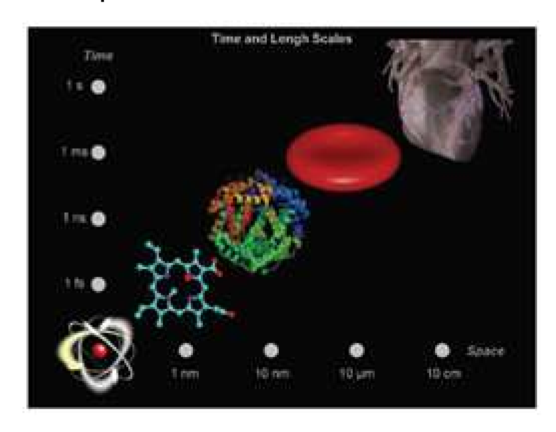


Fig. 19.2: *Esquema cualitativo de la escala de tiempo de observación de fenómenos y las dimensiones de los sistemas estudiados. Diagrama adaptado del texto A. Zewail(Ed.), Physical Biology, from Atoms to Biology, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapur, 2008*.

En la Tabla 19.4 se esquematizan ejemplos de reacciones con tiempos de reacción que le son característicos

Tabla 19.4: *Ejemplos de reacciones y la escala de tiempo en la que tienen lugar*

10^{-15}-10^{-12} s	Reacciones de disociación
10^{-12} - 10^{-9} s	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (10^{-11} s)
10^{-9} - 10^{-6} s	$HO^- + HATP^{-3} \rightarrow ATO^{-4} + H_2O$ (10^{-9} s) $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ (10^{-7}-10^{-6} s)
10^{-6} - 10^{-3} s	$Ni^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow NiSO_4$ (10^{-5}-10^{-4} s)
10^{-3} - 1 s	$Be^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow BeSO_4$ (10^{-4} s)
1 - >10^3 s	$CH_3COOC_2H_5 + HO^- \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COO^-$

Nota histórica:

Los estudios y desarrollos en el campo de la cinética química y la fotoquímica experimentaron un crecimiento significativo desde 1950. A partir de la introducción de la ley de acción de masas de P. Waage y C. Guldger (1864), los estudios básicos en cinética química fueron desarrollándose en forma sistemática, llevándola a ser uno de los capítulos centrales de la química y la fisicoquímica, junto con la fotoquímica y la fotofísica.

Las contribuciones de Van't Hoff (1884) y Arrhenius (1889), estuvieron

dedicadas a estudiar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas, pero la idea germinal de estados activados fue introducida en 1910 por R. Marcelin (Francia, 1881-1914).

En la década de 1930, con herramientas propias de la mecánica cuántica y la termodinámica estadística, se progresó en la formulación de la teoría del estado de transición por obra de H. Eyring y M. Polanyi entre otros. Asimismo, las contribuciones de C. Hinshelwood, N. Semenov fueron importantes en el campo de las reacciones en cadena principalmente.

Entre 1900 y 1930, se realizaron una serie sistemática de investigaciones basados en métodos estáticos para el estudio de reacciones en cadena, catálisis enzimática, catálisis, reacciones unimoleculares, pero todas ellas limitadas por la resolución temporal de los procesos, pero a partir de la década de 1920, se introdujeron los métodos de flujo y de flujo detenido que permitieron estudiar reacciones con resoluciones temporales del orden o mayores al milisegundo.

Hacia 1950, las contribuciones de M. Eigen permitieron estudiar reacciones en escalas de tiempos menores mediante las técnicas de relajación basadas en la perturbación en tiempos muy cortos para separar el sistema de su estado de equilibrio y analizar la evolución del mismo a nuevas condiciones de equilibrio siguiendo procesos más lentos que el tiempo en el que se perturbó ese sistema. Así se alcanzaron escalas de tiempo del orden de unas fracciones de microsegundos hasta varios milisegundos. Con este conjunto de métodos se pudieron estudiar reacciones de complejación, enzimáticas, etc, que no podían encararse con los métodos convencionales.

Hacia 1960, G. Porter y colaboradores introdujeron las técnicas basadas en la radiación láser, y esto permitió estudiar procesos en escalas de tiempo de los nanosegundos (10^{-9} s), y hacia 1970 se avanzó en las técnicas de fotólisis flash que permitieron resoluciones temporales del orden de los picosegundos (10^{-12} s) lo que impulsó de manera significativa la fotoquímica y la fotofísica.

A mediados de 1980, los trabajos de A. Zewail permitieron alcanzar resoluciones temporales del orden del femtosegundo (10^{-15} s), siendo esta técnica más avanzada para el estudio de los primeros estadíos de reacciones químicas elementales.

19.4.3 Técnicas rápidas estándares

La técnica de mezcla rápida se basa en poner en contacto en forma neumática los reactivos en una escala de tiempo comprendida entre 1 a 10 ms. Todas las

reacciones que ocurran en una escala de tiempo inferior al de la mezcla no podrán ser observadas, mientras que podrán registrarse cambios de concentración de los procesos que tengan lugar en escala de tiempo superiores al de la mezcla. La detección de los cambios de concentración se realiza por métodos espectrofotométricos o conductimétricos (en este último caso, por cambios en la movilidad iónica de las especies que entran en reacción).

Las técnicas de relajación tradicionales (salto de temperatura, de presión, etc.), son aquéllas que se aplican a sistemas que se encuentran en equilibrio. La variación de alguno de los parámetros intensivos que definen este equilibrio implica una respuesta del sistema, que busca adecuarse a la magnitud del cambio inducido. En general, si una de estas propiedades intensivas se modifica en un tiempo muy corto (del orden o menores al microsegundo), los procesos que ocurran en tiempos superiores al que caracteriza dicha perturbación ocurrirán desfasados respecto de la perturbación. El sistema tiende a reacomodarse ante el cambio, y si se monitorea alguna de las sustancias presentes, se podrá estudiar el cambio de su concentración y medir la velocidad de la reacción. En este tipo de técnicas, la perturbación debe ser tal que permita observar la evolución del sistema hacia el equilibrio. Sin embargo, lo que se observa es una combinación de procesos ya que se partió de una condición de equilibrio. Para simplificar el análisis, las ecuaciones que describan los procesos observados deben ser todas lineales en las concentraciones de reactivos y productos, y esto se satisface para perturbaciones no muy pronunciadas. Si se trata de la técnica de salto de temperatura, y T es la temperatura inicial, una variación brusca de unos 5 - 8℃ es adecuada para que se cumpla esta condición.

19.5 Ley de velocidad

La velocidad de una reacción química es afectada por cambios en las concentraciones de reactivos y productos, por la temperatura, la presión, si en la misma participan especies polares o iónicas en fase líquida la velocidad es

afectada por la fuerza iónica del medio, y a esto debe sumarse la posibilidad del efecto de superficies.

Los procesos cinéticos pueden ocurrir en sistemas homogéneos o heterogéneos, aunque pueden existir contribuciones de procesos homogéneos y heterogéneos.

La ley de velocidad debe describir en forma precisa cómo estos factores influyen la velocidad del proceso. En general esta ley es una función del tipo F(c, T, P, I, V, A), donde c representa todas las concentraciones que realmente afectan el proceso, T y P corresponden a la temperatura y presión, I a la fuerza iónica en caso de corresponder, V y A indican como el volumen del reactor y la superficie intervienen en esta ley. En general,

$$v = F((c, T, P, I, V, A) = v_{homogéneo} + v_{heterogéneo} \qquad \textbf{19.7}$$

La influencia del volumen del sistema y de la superficie, siempre resultan ser aditivas, de manera que

$$v = V.f_1(T,P,c,I) + A.f_2(T,P,C) \qquad \textbf{19.8}$$

Con f_1 y f_2 se describen las contribuciones de procesos en fase homogénea y heterogénea.

En el caso de no existir ninguna influencia de la superficie del reactor, la ecuación de velocidad puede llevarse a formas más familiares para los químicos:

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{dn_A}{V\,dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{V\,dt} = \frac{1}{c}\frac{dn_C}{V\,dt} = \frac{1}{d}\frac{dn_D}{V\,dt} = f_1(T,P,c,I) \qquad \textbf{19.9}$$

Si el volumen de reacción no se modifica en el tiempo, entonces la Ec. 19.9 toma la forma

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_k}\frac{d\,(n_k/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_k}\frac{dc_k}{dt} = f_1(T,P,c,I) \qquad \textbf{19.10}$$

donde ahora c_k es la concentración en moles por unidad de volumen (pero normalmente molaridad M = moles.L^{-1}).

El problema consiste en conocer la función f_1 que en definitiva expresará la ley de velocidad.

No existe una manera a priori que permita, a partir de la estequiometría de la reacción, conocer la ley de velocidad en reacciones complejas. Sólo es posible en caso de reacciones que transcurren en una sola etapa como se discutirá en el siguiente punto. Esta consideración implica que para cualquier proceso general, la ley de velocidad debe obtenerse de un estudio sistemático y experimental de la cinética en estudio.

En la Tabla 19.5 se presentan algunas leyes de velocidad experimental correspondientes a distintos tipos de reacciones indicadas en la misma.

Tabla 19.4: *Ejemplos de reacciones y sus leyes de velocidad experimental*

Reacción	Ley de velocidad experimental
2 HI(g) → H_2 (g) + I_2(g)	$v=-\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt}=\frac{d[I_2]}{dt}=\frac{d[H_2]}{dt}=k[HI]^2$
H_2 (g) + I_2(g) → 2 HI(g)	$v=-\frac{d[I_2]}{dt}=-\frac{d[H_2]}{dt}=\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt}=k[I_2][H_2]$
H_2 (g) + Br_2(g) → 2HBr(g)	$v=-\frac{d[Br_2]}{dt}=-\frac{d[H_2]}{dt}=\frac{1}{2}\frac{d[HB]}{dt}=\frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1+k'\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$
ciclo-C_2H_6 → CH_3-CH=CH_2 (g)	$v=\frac{k[ciclo-C_2H_6]^2}{k'+k''[ciclo-C_2H_6]}$
Inversión de la sacarosa (S) en agua catalizada por ácidos (H^+)	$v=k[H_2O]^n[H^+][S] \quad n>4$
NH_3(g) → N_2(g) + 3/2H_2(g) sobre wolframio	$v=k\frac{[NH_3]}{[H_2]}$

Los ejemplos listados en la Tabla 19.5 muestran que en la ley de velocidad pueden intervenir las concentraciones o presiones de reactivos y a veces las de reactivos y productos. ***En los casos que en la ley de velocidad intervengan en los denominadores de la misma la concentración de un reactivo y/o producto, se dirá que estas especies inhiben la reacción***.

19.6 Orden de reacción

Considere una reacción genérica aA + bB → cC por ejemplo. Si la ley de velocidad puede escribirse en la forma

$$v = k.[A]^{\alpha}.[B]^{\beta}.[C]^{\gamma} \qquad \textbf{19.11}$$

donde los exponentes α, β, γ pueden ser mayores, menores que cero y aún fraccionarios. A los exponentes a los cuáles están elevadas las concentraciones ***cuando la ley de velocidad adopta la forma indicada por la Ec. 19.11, se denominan órdenes parciales de la reacción y a su suma se la define como el orden global de la reacción química.***

Es importante señalar que el orden de reacción no siempre está definido y no puede conocerse de la estequiometría de una reacción compleja. En el caso de la reacción de reordenamientos de N-N'-diarilhidrazina (Hz) catalizada por ácidos, la ley de velocidad que expresa este tipo de reacciones es del tipo

$$v = k.[Hz].[H^+]^{1,6}$$

Esta reacción presenta este comportamiento global, pero un análisis detallado muestra que *si se plantea una ley del tipo*

$$v = k_{ap}.[Hz].[H^+]$$

y se analiza qué factores afectan a la constante aparente k_{ap} con detalle, se observa que ésta es función de la concentración de protones. Puede verificarse que para este sistema,

$$k_{ap} = a \cdot [H^+] + b \cdot [H^+]^2 = k \cdot [H^+]^{1,6}$$

Los factores a y b en esta expresión se obtienen del análisis experimental.

Luego, la ley de velocidad, hallada del análisis de k_{ap}, tiene la forma general

$$v = \left(a \cdot [H^+] + b \cdot [H^+]^2\right)[Hz] \qquad \textbf{19.12}$$

En las leyes listadas en la Tabla 19.4, el orden parcial y el orden global no están definidos para la reacción de formación de HBr y la reacción de isomerización del ciclo-propano. En el caso de la reacción de isomerización del ciclopropano, es posible que a bajas concentraciones del reactivo, donde se cumpla experimentalmente que k''[ciclo-C3H6] < k', la cinética se comporte como si fuese de orden 2, pero a altas concentraciones del reactivo, donde se observe que k''[ciclo-C3H6] > k', la cinética se vuelve de orden 1.

19.7 Mecanismo de reacción y molecuridad

Las reacciones químicas evolucionan a través de una serie de etapas o canales de reacción desde la condición de reactivos a la de producto o productos. ***Se define como mecanismo a la sucesión de procesos asociados a esta transformación.***

Si la reacción ocurre en una única etapa, si dirá que el mecanismo es simple. Esto implica que los reactivos *pueden* convertirse en productos en un único encuentro entre las moléculas de un reactivo.

Se define como **molecularidad** al número de moléculas y/o átomos que participa en una reacción elemental.

Así, para una reacción simple o elemental, $A + B \rightarrow C$, la ley de velocidad puede hallarse directamente a partir del conocimiento de los coeficientes estequiométricos. En este caso,

$$v = k.[A][B]$$

Si la reacción tiene lugar en varios pasos, la misma no es ya elemental, aunque cada uno de estos pasos así lo sean. El mecanismo en complejo. En estos sistemas, la ley de velocidad no puede evaluarse a partir de la lectura de los coeficientes estequiométricos asociados con la reacción en estudio. Existe un hecho adicional, considere que la reacción sea de la forma $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$, y la ley de velocidad adopte la forma $v = k.[A_2][B_2]$. **Observe que los órdenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos, sin embargo, debe señalarse que esto no garantiza que el proceso en cuestión corresponda a una reacción elemental.**

Como regla de trabajo, puede resumirse que

- ✓ *en una reacción elemental el orden de reacción u órdenes de reacción parciales coincide con la suma de sus coeficientes estequiométricos o con los coeficientes estequiométricos individuales, respectivamente,*
- ✓ *si el orden de reacción global coinciden con la suma de los coeficientes estequiométricos y simultáneamente los órdenes parciales con los coeficientes estequiométricos individuales, no puede asegurarse que la reacción sea elemental,*

- ✓ *si los órdenes parciales y los coeficientes estequiométricos difieren, entonces la cinética tiene un mecanismo complejo.*

Cuando el mecanismo es complejo, y en la reacción se generan intermediarios o se proponen intermediarios que no están ni al principio ni al final de la reacción (aunque en algunos casos éstos puedan aislarse), el estudio cinético requiere que:

- ✓ se caractericen todas las etapas de la reacción
- ✓ se identifiquen y caractericen todos los intermediarios.

Debe tenerse en cuenta, que mientras la ley de velocidad es una formulación experimental, el mecanismo es siempre la mejor interpretación que se propone con las herramientas de análisis disponibles. *En otras palabras, la ley de velocidad es un hecho fáctico, que surge de la experiencia, pero el mecanismo es la mejor hipótesis para explicar este comportamiento experimental***.** Puede existir más de un mecanismo que puedan conducir a la misma ley experimental. La elección de la hipótesis del mecanismo debe apoyarse en la identificación y caracterización de todos los intermediarios posibles que se generan o producen en una reacción compleja. *La hipótesis sobre un mecanismo puede ser rebatida o abandonada, si mejora la calidad de la información experimental y/o teórica.*

19.8 Unidades de la constante de velocidad

Considere que la velocidad de reacción puede escribirse de la forma

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k\,c^{\alpha} \qquad \textbf{19.13}$$

Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden de reacción, tal como se indica a continuación, donde la concentración se expresa en unidades de molaridad M y el tiempo en segundos. La unidad de velocidad siempre queda expresada en $M.s^{-1}$. Luego,

orden	1	2	n
[k]	s^{-1}	$M^{-1}.s^{-1}$	$M^{-(n-1)}.s^{-1}$

19.9 Determinación experimental del orden de una reacción química. Tiempo medio de reacción $t_{1/2}$

Varios son los métodos para determinar el orden de reacción. Pueden citarse los siguientes,

19.9.1 Prueba y error

En este método, se supone *a priori* un orden de reacción, se integra la ecuación de velocidad y se compara el resultado de la predicción con el comportamiento experimental.

✓ *Cinética de primer orden*

Considere que el orden α = 1. La ecuación de velocidad (ecuación 16.13) en términos de evolución temporal del reactivo (A) se reordena y se integra entre t = 0 y el tiempo t.

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k\,c_A \quad \Rightarrow \quad \frac{dc_A}{c_A} = d\ln c_A = -k\,dt \quad \Rightarrow \ln c_A = C - kt \qquad \textbf{19.14}$$

Si la hipótesis es válida, entonces debería observarse una dependencia lineal de los valores del logaritmo de las concentraciones del reactivo como función del tiempo. La constante de integración es el valor de la función cuando t = 0, es decir, C = ln c_A^0.

Luego,

$$\ln c_A = \ln c_A^0 - kt \quad \Rightarrow c_A = c_A^0.e^{-k.t} \qquad \textbf{19.15}$$

La pendiente de la recta en la Ec. 19.14 o 19.15 es la constante de velocidad k (Ver Fig. 19.3).

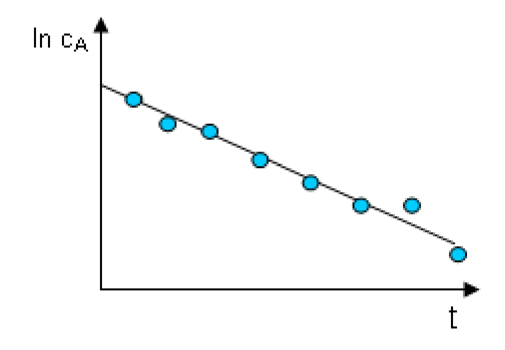


Fig. 19.3: *Comportamiento esperable bajo la hipótesis de una cinética de primer orden*

Se define tiempo medio de reacción $t_{1/2}$ al tiempo requerido para que la concentración inicial del reactivo se reduzca a la mitad de la inicial. Luego,

$$\ln\frac{c_A}{c_A^0} = -kt \quad \Rightarrow c_A = \frac{c_A^0}{2} \Rightarrow \ln\frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad \mathbf{19.16}$$

En una cinética de primer orden, el tiempo medio es independiente de la concentración inicial.

Si se dispone de una traza del perfil de concentración de un reactivo en función del tiempo (Fig. 19.4), es posible inducir en una primera aproximación si la cinética es de orden 1.

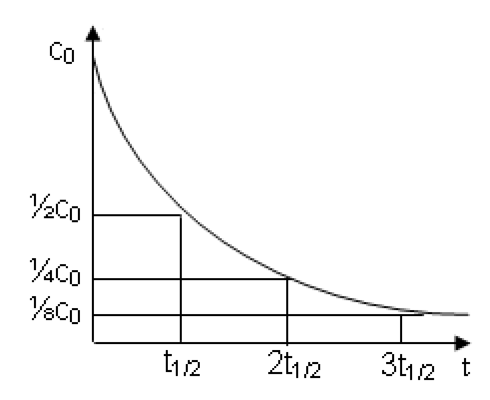


Fig. 19.4: *Estimación del orden de reacción a partir de la traza de la evolución temporal de la concentración.*

Si de la traza se evalúa el tiempo necesario para que la concentración se reduzca a ½, ¼, ⅛, etc. de la concentración inicial, los tiempos requeridos para alcanzar estos valores son $t_{1/2}$, $2.t_{1/2}$, $3.t_{1/2}$ etc. Si el análisis no coincide con el comportamiento experimental, deben ensayarse otros órdenes de reacción.

Este comportamiento es típico de procesos de primer orden. Se supone que la reacción es completa. En general, para garantizar el orden de una reacción dada es conveniente estudiarla en una escala de tiempo superior al menos tres tiempos medios.

✓ *Cinética de segundo orden*

Si el análisis previo no se ajusta a una cinética de orden 1, puede proponerse otro orden, por ejemplo $\alpha = 2$. En este caso, si A es el reactivo,

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k\,c_A^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{dc_A}{c_a^2} = -k\,dt \quad \Rightarrow \frac{1}{c_A} = C + kt \qquad \mathbf{19.17}$$

La constante de integración se evalúa a t = 0, donde $c_A = c_A^0$, la concentración inicial.

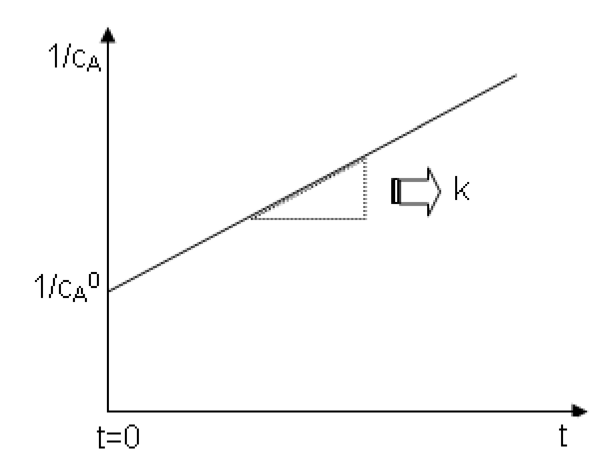


Fig. 19.5: *Comportamiento de la concentración que se ajusta a la Ec. 16.17, con* $\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + k\,t$

Al tiempo medio de reacción, $t_{1/2}$, la concentración del reactivo debe ser la mitad de la inicial. Luego.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,c_A^0} \qquad \textbf{19.18}$$

A diferencia de los procesos de primer orden, en estos casos, el tiempo medio depende de la concentración inicial.

Si el sistema cumple con esta consideración, entonces, la representación de 1/cA versus el tiempo debe dar una recta de pendiente positiva e igual a la constante de velocidad k, tal como se esquematiza en la Figura 16.5.

Al igual que lo indicado para las cinéticas de primer orden, las medidas de cambios de concentración en función del tiempo deben realizarse más allá de tres o cuatro tiempos medios. Si la reacción es muy compleja, a veces puede ser suficiente alcanzar a superar dos a tres tiempos medios.

¿Por qué conviene medir más de dos tiempos medios?

Imagine que se estudia una cinética de primer orden en una escala de tiempo menor que un $t^{1/2}$. En estas condiciones, el término $k\,t = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t < 1$. La evolución

temporal de la concentración de un reactivo para una cinética de primer orden es $c_A = c_A^0 . e^{-k.t}$ (ver Ec. 19.15). Esta expresión puede escribirse como

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0 . e^{-k.t}} = \frac{1}{c_A^0} . e^{k.t} \qquad \textbf{19.19}$$

Si t < $t_{1/2}$, la exponencial puede desarrollarse en serie $e^{k\,t} = 1 + k.t + \frac{1}{2!}(k.t)^2 + ...$.

Reemplazando en 16.19 incluyendo los dos primeros sumandos, se observa

$$\frac{1}{c_A} \approx \frac{1}{c_A^0} .(1 + kt) = \frac{1}{c_A^0} + \frac{k}{c_A^0} t = \frac{1}{c_A^0} + k'.t \quad con \quad k' = \frac{k}{c_A^0} \qquad \textbf{19.20}$$

Este simple análisis muestra que no puede distinguirse de un único grupo de medidas experimentales si la cinética es de primer o segundo orden.

En general, el análisis por prueba y error tiene inconvenientes en casos de mayor complejidad. Se pueden proponer otros métodos más adecuados para evaluar el orden de reacción.

Si bien el manejo en forma de gráficos de la información experimental suele ser conveniente, la aplicación de herramientas del análisis de regresión son adecuadas y muchas veces aconsejables. Es importante la combinación balanceada del análisis gráfico y del análisis estadístico.

19.9.2 Determinación del orden de reacción a partir del tiempo medio de reacción

Considere una cinética con α > 1 cuya ley de velocidad sea la indicada en la Ec. 19.13, $v = -\frac{dc_A}{dt} = k\,c^{\alpha}$. Su integración entre t = 0 (con $c_A = c_A^0$) y el tiempo t permite obtener

$$\frac{1}{c_A^{\alpha-1}} = \frac{1}{\left(c_A^0\right)^{\alpha-1}} + (\alpha - 1)k\,t \qquad \textbf{19.21}$$

Cuando el orden de reacción no es conocido, este puede evaluarse a partir de medidas del tiempo medio de reacción. Luego, a partir de la Ec. 19.21 se obtiene,

$$\frac{2^{\alpha-1}-1}{(\alpha-1)\left(c_A^0\right)^{\alpha-1}}=k\,t_{1/2} \qquad \textbf{19.22}$$

Tomando logaritmo en ambos miembros de la igualdad en la Ec. 19.22,

$$\ln t_{1/2}=\ln\left[\frac{2^{\alpha-1}-1}{(\alpha-1)\left(c_A^0\right)^{\alpha-1}}\right]-\ln k-(\alpha-1)\ln c_A^0 \qquad \textbf{19.23}$$

Midiendo tiempos medios de reacción para distintas concentraciones iniciales y representando ln $t_{1/2}$ versus ln c_A^0, debería obtenerse una dependencia lineal (Fig. 19.6)

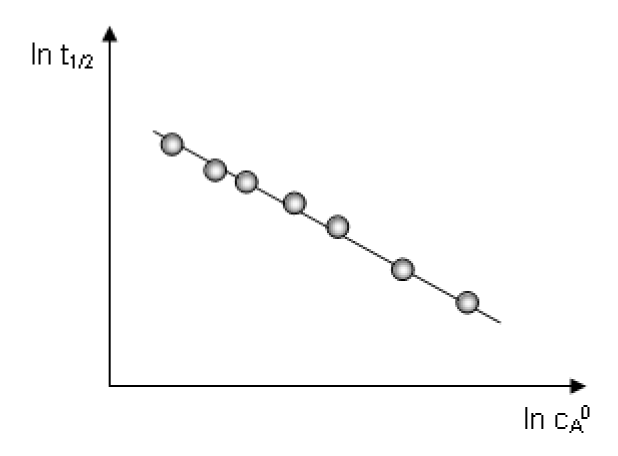


Fig. 19.6: *Determinación del orden de reacción a partir del análisis de tiempos medios en función de la concentración inicial, aplicando la Ec. 16.23*

El valor de la pendiente *m* coincide con *m* = α-1. Así se obtiene α = m + 1

Como la pendiente es negativa, para una cinética de primer orden se verifica que el tiempo medio es independiente de la concentración inicial.

19.9.3 Determinación del orden de reacción a partir de medidas de la velocidad inicial

Considere la reacción aA + bB → Productos. *Si* la velocidad de esta reacción puede escribirse como

$$v = k.\, c_A^{\alpha}.c_B^{\beta} \qquad \textbf{19.24}$$

la determinación del orden de reacción puede realizarse midiendo las velocidades iniciales v_0.

Este método es adecuado si no existe un período de inducción en la reacción. Se entiende por período de inducción al tiempo que transcurre desde el

momento de la mezcla de reactivos hasta el tiempo en que se inicia la reacción. Este período depende de varios factores y puede variar de sistema a sistema.

Si se conocen las concentraciones iniciales de reactivos (y/o productos, hecho que es de particular importancia cuando la ley experimental depende de sus concentraciones), la velocidad inicial para el caso indicado previamente será

$$v_0 = k.\,(c_A^0)^{\alpha}.(c_B^0)^{\beta} \qquad \textbf{19.25}$$

Es importante evaluar con precisión la tangente al origen para determinar v_0. Este método permite determinar los órdenes parciales. Si se fija la concentración inicial de uno de los componentes (por ejemplo, c_B^0 = constante) y se mide la velocidad inicial para distintas concentraciones iniciales del otro componente (c_A^0 variable), la ley de velocidad puede reescribirse como

$$v_0 = k_{ap}.\,(c_A^0)^{\alpha} \qquad \textbf{19.26}$$

donde k_{ap} es una constante de velocidad aparente, definida en este caso como $k.(c_B^0)^{\beta}$. La representación doble logarítmica

$$\ln v_0 = \ln k_{ap} + \alpha.\ln c_A^0 \qquad \textbf{19.27}$$

debería ajustarse a una dependencia lineal de cuya pendiente se obtiene el orden parcial α. La inversión del procedimiento, variando la concentración c_B^0 a c_A^0 constante, permite obtener β. El análisis de la ordenada al origen permite obtener la constante de velocidad.

Las ventajas y desventajas de este método de medida del orden de reacción pueden resumirse de la siguiente manera:

- ✓ Es conveniente en cinéticas complejas debido a la presencia de reacciones laterales o varias etapas
- ✓ Al no ser necesario la integración de la ley de velocidad se evita trabajar con expresiones de complejidad variable
- ✓ Puede estudiarse el efecto de productos o potenciales intermediarios en la velocidad del proceso, incorporándolos en el sistema al comienzo de la reacción.
- ✓ El mayor inconveniente es el número de experimentos que deben llevarse a cabo para hallar la ley de velocidad, y a la vez se requiere un experimento muy controlado para obtener perfiles de concentración para un nivel bajo de conversión de reactivos en productos.

Este método es conveniente en el estudio de reacciones enzimáticas, donde se evalúa la velocidad inicial.

19.9.4 Reducción del orden de reacción global. Cinéticas de seudoprimer orden

De manera similar a situaciones previas, considere una cinética cuya ley de velocidad tenga la forma $v = k.\ c_A^{\alpha}.c_B^{\beta}$. Si se trabaja en exceso de uno de los reactivos de manera tal que su consumo no implique cambios significativos en su concentración, entonces ésta puede tomarse constante y el orden global se reduce al de la otra especie en defecto. Si el sistema se prepara de manera tal que $c_A^0 << c_B^0$, y para la concentración del compuesto B al tiempo t se observa que $c_B(t) \approx c_B^0$, entonces, la ley experimental adopta la forma

$$v = k_{ap}.\ c_A^{\alpha} \qquad \text{con } k_{ap} = k.\ c_B^{\beta}$$

El análisis de los perfiles de concentración de la especie en defecto permitirá obtener el orden parcial en la misma. Cuando $\alpha = 1$, la cinética es de seudoprimer orden.

Un ejemplo clásico en cinética química de una cinética de seudoprimer orden es la inversión de la sacarosa catalizada por ácidos. La reacción en soluciones acuosas es la siguiente

$$S + H_2O \xrightarrow{H^+} F + G \qquad S = \text{sacarosa, } G = \text{glucosa, } F = \text{fructosa}$$

La ley experimental es $v = k_{ap}.[S]$. Ahora, k_{ap} depende tanto de la concentración de protones (catalizador, que no se consume en la reacción) y de agua y el tiempo medio se modificará con la concentración del catalizar y la concentración de agua, en el caso que la reacción se lleve a cabo en mezclas de agua y etanol o agua y acetona, donde se pueda regular la $[H_2O]$.

El estudio detallado de k_{ap} con la concentración de protones muestra que a concentraciones no muy elevadas de sacarosa en soluciones acuosas, la cinética es de orden 1 en protones en soluciones diluidas de ácido. La determinación del orden de reacción parcial en agua requiere trabajar con

medios no acuosos donde, sin cambio en el mecanismo de la reacción, la concentración de agua pueda ser regulada externamente. En general esto es posible regulando el agregado de ácido que se prepara en soluciones acuosas. La constante de velocidad experimental $k_{ap} = k.[H^+].[H_2O]^n$, con $n \geq 4$. La constante k no es la constante de velocidad de un proceso único en el mecanismo de la reacción, sino que puede ser la combinación de varias constantes de velocidad y aún de constantes de velocidad y de equilibrio, dependiendo del análisis detallado de la información experimental o de las hipótesis implícitas en el mecanismo.

Otro ejemplo clásico se presenta en el estudio de una cinética catalizada por enzimas. En estos sistemas, se realizan medidas de velocidades iniciales. En estas condiciones, la concentración de sustrato S es su concentración inicial $[S]_0$. El sustrato se pone en contacto con un enzima cuya concentración total es $[E]_0$, y se mide la evolución de esta concentración en el tiempo, evaluándose la pendiente a la curva en el origen. Así, se observa que la ley de velocidad obedece a la expresión conocida como ecuación de Michaelis-Menten:

$$v_0 = \frac{k[S_0]\,[E_0]}{K_M + [S_0]} \qquad \textbf{19.28}$$

A K_M se la denomina la constante de Michaelis-Menten. Al representar la velocidad inicial como función de la concentración inicial a concentración fija de el enzima, se observa el comportamiento que se grafica en la Fig. 19.7,

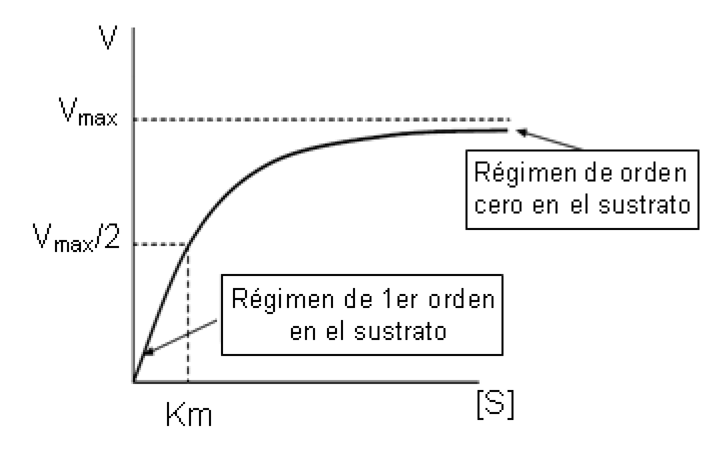


Fig. 19.7: *Representación del comportamiento descripto por la Ec. 16.28*

A concentraciones $[S_0]$ menores que K_M, la ley de velocidad toma la forma $v_0 \approx \frac{k[S_0][E_0]}{K_M}$, que indica un orden parcial 1 en el sustrato y 1 en el enzima. Por el otro lado, cuando $[S_0] > K_M$, se verifica que $v_0 = k\ [E_0] = v_{máx}$. La cinética es ahora de orden cero en el sustrato, pero sigue siendo de orden 1 en el enzima. Puede observarse que K_M puede evaluarse en términos de la concentración inicial de sustrato, para la cual la velocidad v_0 es la mitad de la velocidad máxima $v_{máx}$. Estos límites y valores se muestran en la Fig. 19.7. En términos de la $v_{máx}$, la Ec. 19.28 toma la forma

$$v_0 = \frac{v_{máx}[S_0]}{K_M + [S_0]} \qquad \textbf{19.29}$$

Reordenando esta ecuación puede obtenerse una forma lineal adecuada para distintos estudios asociados con la cinética enzimática.

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{máx}} + \frac{1}{v_{máx}}\frac{1}{[S_0]} \qquad \textbf{19.30}$$

La representación indicada en la Ec. 19.30 se conoce como la doble recíproca de Lineweaver-Burke empleada en estudios de cinética de reacciones enzimáticas.

19.9.5 Integración de ecuaciones de velocidad de segundo orden

Considere nuevamente la reacción aA + bB → Productos, que obedece a una ley cinética de segundo orden: $v = -\frac{dc_A}{dt} = k\,c_A c_B$.

Debe considerarse que si a y b fuesen unitarios y coincidentes con el orden parcial en cada especie en esta ley no es una condición suficiente para afirmar que la reacción es elemental. Por el contrario, si la reacción es elemental, puede afirmarse que los órdenes parciales deben coincidir con los coeficientes estequiométricos.

La integración de este tipo de ley puede realizarse siempre. Sin embargo, desde el punto de vista práctico puede diagramarse el experimento para que el manejo de la información medida sea siempre la más sencilla.

Dependiendo del mecanismo de la reacción, pueden presentarse las siguientes situaciones:

Caso 1: Para la reacción indicada, correspondiente a una situación menos frecuente, la ley puede tomar la forma $v = -\frac{dc_A}{dt} = k\,c_A^2$. Si éste es el comportamiento observado, independientemente del diseño del experimento, puede afirmarse que la cinética no es elemental. Como se discutió previamente, la integración conduce a las formas vistas en la Ec. 19.17, esto es $\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + kt$,

Caso 2: Para la reacción indicada, $v = -\frac{dc_A}{dt} = k\,c_A c_B$, si alguno de los coeficientes estequiométricos es distinto de la unidad, ya puede afirmarse que la cinética es compleja. Si ambos fuesen unitarios, no puede afirmarse que la reacción sea elemental.

En general, si x es el grado de avance de la reacción, las concentraciones de A y B al tiempo t serán $c_A = c_{A0} - b.x$ y $c_B = c_{B0} - a.x$. Luego, $-dc_A/dt = dx/dt$

La integración de esta ecuación puede realizarse considerando las siguientes situaciones relacionadas con el diseño de la experiencia:

a.- A partir de la mezcla de cantidades estequiométricas de A y B.

Analicemos la estequiometría $A+2B \rightarrow$ Productos. Por cada mol de A que reaccione deben reaccionar 2 moles. Si la concentración inicial es la especie A es c_A^0, la cantidad estequiométrica de B debe ser $c_B^0 = 2c_A^0$. Si la estequiometría es $A+bB \rightarrow P$, la relación será $c_B^0 = bc_A^0$. Para la estequiometría general $aA+bB \rightarrow$ Productos, se debe verificar que $c_A^0 = (a/b).c_B^0$ o $c_B^0 = (b/a)c_A^0$.

En este caso, la ley se reduce a la forma descrita en el caso 1 y la integración es inmediata. En efecto,

$$v = -\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k\left(c_A^0 - a\,x\right)\left(c_B^0 - b\,x\right) = k\left(c_A^0 - a\,x\right)\left(\frac{b}{a}c_A^0 - b\,x\right) \qquad \textbf{19.31}$$

Reordenando,

$$v=\frac{dx}{dt}=k\frac{b}{a}\left(c_A^0-a\,x\right)\left(c_A^0-a\,x\right)=k\frac{b}{a}\left(c_A^0-a\,x\right)^2=k'\left(c_A^0-a\,x\right)^2 \qquad \textbf{19.32}$$

En la Ec. 19.32, k'= k.(b/a). Luego, integrando esta ecuación se obtiene $\frac{1}{(c_A^0-a\,x)}=\frac{1}{c_A^0}+k\,t$, que es idéntica a la Ec. 19.17 discutida previamente al analizar cinéticas de segundo orden sencillas y coincide con el caso 1 ya estudiado para este tipo de reacciones.

b.- Trabajando en exceso de un reactivo, por ejemplo $c_B^0 >> c_A^0$. Luego,

$$v=-\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt}=\frac{dx}{dt}=k\left(c_A^0-a\,x\right)\left(c_B^0-b\,x\right)\approx k''\left(c_A^0-a\,x\right) \quad con \quad k''=k\,c_B^0 \qquad \textbf{19.37}$$

Esta ley se ha llevado a condiciones de seudoprimer orden y la solución es del tipo que se muestra en la Ec. 19.16, con la diferencia que ahora el tiempo medio dependerá de la concentración inicial de la especie en exceso (c_B^0 en este caso).

c.- Trabajando en condiciones tales que $c_A^0 \neq (a/b).c_B^0$.

La ecuación $v=-\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt}=\frac{dx}{dt}=k\left(c_A^0-a\,x\right)\left(c_B^0-b\,x\right)$ se reordena separando variables

$$\frac{dx}{\left(c_A^0-a\,x\right)\left(c_B^0-b\,x\right)}=k\,dt$$

Luego debe integrarse por el método de fracciones simples, tal como se indica a continuación

$$\frac{1}{\left(c_A^0-a\cdot x\right)\cdot\left(c_B^0-b\cdot x\right)}=\frac{M}{\left(c_A^0-a\cdot x\right)}+\frac{N}{\left(c_B^0-b\cdot x\right)}=\frac{M\cdot\left(c_B^0-bx\right)+N\cdot\left(c_A^0-ax\right)}{\left(c_A^0-a\cdot x\right)\cdot\left(c_B^0-b\cdot x\right)}=\frac{Mc_B^0+Nc_A^0-(M\cdot b+B\cdot a)x}{\left(c_A^0-a\cdot x\right)\cdot\left(c_B^0-b\cdot x\right)}$$

Los coeficientes M y N se obtienen a partir de la condición del numerador en la ecuación previa

$Mc_B^0+Nc_A^0-(M.b+B.a)\,x=1$. Por lo tanto, como en el miembro de la izquierda no hay término en el grado de avance (x), se debe cumplir

$$Mc_B^0 + Nc_A^0 = 1 \quad y \quad M.b + N.a = 0 \quad \Rightarrow N = -\frac{b}{a}M \quad y\, M = \frac{1}{c_B^0 - \frac{b}{a}c_A^0} = \frac{a}{ac_B^0 - bc_A^0} \quad y\, N = -\frac{b}{ac_B^0 - bc_A^0}$$

La integral a resolver tiene la forma

$$\int \frac{dx}{\left(c_A^0 - a\,x\right)\left(c_B^0 - b\,x\right)} = M\int \frac{dx}{\left(c_A^0 - a\,x\right)} + N\int \frac{dx}{\left(c_B^0 - b\,x\right)} = -\frac{M}{a}\ln\frac{\left(c_A^0 - a\,x\right)}{\left(c_A^0\right)} - \frac{N}{b}\ln\frac{\left(c_B^0 - b\,x\right)}{\left(c_B^0\right)} = k\,t$$

Reemplazando M y N por sus expresiones, se obtiene

$$\int \frac{dx}{\left(c_A^0 - a\,x\right)\left(c_B^0 - b\,x\right)} = \frac{1}{bc_A^0 - ac_B^0}\ln\frac{\left(c_A^0 - a\,x\right)}{c_A^0} - \frac{1}{bc_A^0 - ac_B^0}\ln\frac{\left(c_B^0 - b\,x\right)}{c_B^0} = k\,t$$

Finalmente,

$$\ln\frac{\left(c_A^0 - a\,x\right)}{\left(c_B^0 - b\,x\right)} = \ln\frac{c_A}{c_B} = \ln\frac{c_A^0}{c_B^0} + (bc_A^0 - ac_B^0)k\,t \qquad \textbf{19.38}$$

Representado $\ln(c_A/c_B)$ en función del tiempo debe obtenerse una dependencia lineal, cuya pendiente contiene la constante de velocidad k.

19.9.6 Reacciones de orden cero y fraccionarios

Las reacciones de orden cero deben ser independientes de la concentración. En el caso de reacciones enzimáticas, a concentraciones iniciales del sustrato superior a la constante de Michaelis-Menten, la cinética se vuelve de orden cero en esa especie, aunque tiene orden 1 respecto de la concentración total del enzima que es constante durante el proceso (Ver la Ec. 19.29).

19.10 Reacciones simples (elementales) y complejas. Mecanismo de reacciones

Las reacciones elementales ocurren en un único paso. Las etapas de una reacción química, que definirán el mecanismo de la misma, se plantearán sobre la base de reacciones elementales.

Existen reacciones simples que ocurren en una sola etapa. Ejemplos de reacciones consideradas simples son:

$HO_2 \rightarrow H + O_2$ (unimolecular)

$H + O_2 \rightarrow HO_2$ (bimolecular)

La reacción de formación de HI(g),

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightarrow 2\,HI\,(g)$$

La ley experimental de velocidad, tal como se indica en la Tabla 19.4, es de segundo orden,

$$v = ½\, d[HI]/dt = k.[H_2].[I_2].$$

Sin embargo, esta reacción no es elemental. El mecanismo que se ha propuesto en la literatura moderna, apoyado por consideraciones experimentales y teóricas es el siguiente:

Mecanismo propuesto

$$I_2\,(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2\,I\,(g) \qquad (K_1)$$

$$2I\,(g) + H_2\,(g) \xrightarrow{k_2} 2\,HI\,(g) \qquad (k_2)$$

A altas temperaturas a este proceso se le suma con el que se describe en la columna de la derecha.

Este conjunto de reacciones muestra que una única reacción puede ocurrir por más de un mecanismo posible. *Además, para una misma ley empírica puede existir más de un mecanismo que conducen a dicha ley*.

$$I_2\,(g) \rightleftarrows 2\,I\,(g)$$

$$I\,(g) + H_2\,(g) \rightleftarrows HI\,(g) + H$$

$$I_2 + H\,(g) \rightleftarrows 2HI\,(g) + I\,(g)$$

Cada una de estas etapas es elemental. La disociación del I_2 (g) es bimolecular, pues se necesita de una segunda molécula para favorecer la disociación en átomos (en este caso radicales normalmente muy reactivos).

La disociación de yodo molecular en átomos es un proceso que se observa al calentar esta sustancia en ausencia de hidrógeno por lo que puede evaluarse la constante de equilibrio correspondiente incluyendo su dependencia como función de la temperatura.

La recombinación de átomos de yodo es un proceso que involucra una tercera molécula, por lo que esta etapa es termolecular. El segundo grupo de reacciones, es bimolecular en la formación del producto HI. Finalmente, la

tercera reacción es bimolecular. Observe que la suma de la segunda y la tercera reacción satisface la estequiometría global del proceso.

Otro ejemplo es la reacción 2 NO(*g*) + O_2(*g*) $\rightleftharpoons$ 2 NO_2(*g*), para la cual se ha propuesto el siguiente mecanismo:

$$2\ NO \rightleftharpoons N_2O_2 \qquad \text{(rápida)}$$

$$N_2O_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \qquad \text{(lenta)}$$

La suma de reacciones involucradas en este mecanismo satisface también el balance estequiométrico.

Como puede apreciarse en la formación de HI o la formación de NO_2, las reacciones presentan cierto grado de complejidad.

19.10.1 Reacciones complejas

En general, las reacciones complejas pueden agruparse en:

✓ ***reversibles***.

$$A \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

Estas pueden ser de primer orden, segundo, etc., dependiendo de la ***molecularidad*** de la etapa. Ejemplos de reacciones reversibles son, además de las etapas previstas en el mecanismo de formación de HI,

✓ ***consecutivas***

En estas reacciones, se genera al menos un intermediario que no está presente ni al comienzo ni al final del proceso.

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

En este caso, la sustancia B es el intermediario de reacción, cuya naturaleza (caracterización e identificación) debe ser determinada con el fin de garantizar este tipo de reacción.

Estas reacciones pueden tener varios intermediarios y/o etapas reversibles. Por ejemplo, una reacción enzimática donde un sustrato S es transformado por un enzima E, forma previamente un intermediario ES a través del cual se forma el producto P y el enzima queda libre para volver a reaccionar con S (también puede interactuar con P pues estas reacciones son reversibles).

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} P + E$$

✓ ***Paralelas***

En este grupo de reacciones, un reactivo puede reaccionar por dos vías independientes para generar distintos productos. Ejemplos genéricos de este tipo de reacciones se detallan a continuación

A → B → C	A + B → C
A → D	A + D → E

Ejemplos de este tipo de reacciones son

a.- La reacción entre Fe^{2+} con cis-Co(*en*)2(NCS)(Cl)$^{+}$ (*en* es la abreviatura estándar de etilendiamina, CH_2NH_2-CH_2NH_2) según el siguiente esquema

cis-Co(en)2(NCS)(Cl)$^{+}$ + Fe^{+2} → Co^{+2} + Fe^{+3} + SCN^{-} + 2 en + Cl^{-}

cis-Co(en)2(NCS)(Cl)$^{+}$ + H_2O → cis-Co(en)2(H_2O)(NCS)$^{+2}$ + Cl^{-}

b.- la reacción de la sal un diazonio (D^{+}) con naftol (N) para formar un azoderivado (Az), complicada por la descomposición espontánea de la sal.

D^{+} **+** N → Az + H+

D^{+} → Productos inertes

✓ ***Concurrentes o competitivas***

Ejemplos genéricos de este tipo de reacciones se detallan a continuación

A + B → C	A → P
C + D → E	A + B → P’
C + B → F	A + A → P”
C + A → G	

19.10.2 Integración de reacciones complejas

No todos los sistemas admiten la integración de las ecuaciones diferenciales que surgen de un mecanismo de reacción. Cuando esto no es posible existen

procedimientos numéricos que permiten resolver este problema.

En esta sección se tratarán algunos ejemplos de integración para sistemas cinéticos presentados anteriormente.

✓ *Reacciones reversibles*

Atento a lo discutido previamente, considere el siguiente ejemplo

$A \rightarrow B \quad (k_1, v_1) \qquad\qquad B \rightarrow A \quad (k_{-1}, v_2)$

El perfil de concentración de una reacción reversible como la indicada, comparada con una reacción irreversible se presenta en la Fig. 19.8,

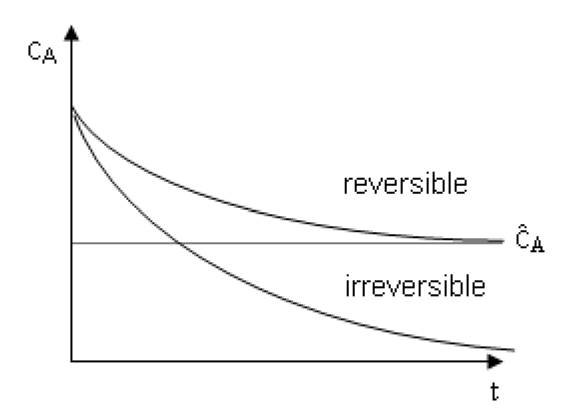


Fig. 19.8: *Comparación de una reacción reversible con otra irreversible.*

En el equilibrio, $dc_A/dt = 0$. Luego, $\hat{c}_A/\hat{c}_B = k_1/k_{-1} = K_e$, donde $\hat{c}_B$ es la concentración de equilibrio de B. La integración de la ecuación de velocidad es posible, introduciendo en ella el balance de materia:

$$d(\xi/V)/dt = -d[A]/dt = d[B]/dt = k_1.[A] - k_{-1}.[B] = k_1.[A] - k_{-1}.([A]_0 - [A])$$

Luego, en términos de las concentraciones de equilibrio, se obtiene

$$\ln(\hat{c}_B/(\hat{c}_B - c_B)) = (k_1 + k_{-1}).t = k_1.(1 + K_e).t \qquad \textbf{19.39}$$

Obsérvese que para la evaluación de los parámetros cinéticos de esta reacción se requiere de la información termodinámica completa, incluyendo las medidas de los cambios de entalpía correspondientes como se discutirá más adelante al estudiar el efecto de la temperatura en la velocidad de los procesos.

✓ ***Reacciones consecutivas***

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Las ecuaciones de velocidad para cada especie involucrada en cada etapa pueden deducirse directamente, pues se trata de reacciones elementales:

d[A]/dt = $-k_1$.[A]

d[B]/dt = k_1.[A] - k_2.[B]

d[C]/dt = k_2.[B]

Vale la siguiente condición sobre la concentración analítica de la especie A: $c_A^0 = c_A + c_B + c_C$

Esta relación muestra que la tercera ecuación diferencial es suma algebraica de las dos primeras: d[C]/dt = - d[A]/dt - d[B]/dt. Esto implica que evaluando la evolución temporal de A y de B, permite el conocimiento de la evolución temporal de la tercera especie.

La integración de la primera ecuación es directa:

$$c_A = c_A^0\, e^{-k_1 t} \qquad \textbf{19.40}$$

Si esta expresión se introduce en la segunda ecuación

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 c_B \qquad \textbf{19.41}$$

Siempre debe trabajarse con una o varias condiciones de contorno. En este caso a t = 0, $c_B^0 = 0$ y a t → ∞, $c_B = 0$. La solución de esta ecuación diferencial conduce a la siguiente expresión para la evolución temporal de B,

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_A^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad \textbf{19.42}$$

y para la concentración de C, se tendrá

$$c_C = c_A^0 \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right] \qquad \textbf{19.43}$$

En la Fig. 19.9 se muestra el comportamiento de trazas correspondientes a las especies A, B y C de una cinética de reacciones consecutivas. Puede apreciarse que la concentración de A disminuye exponencialmente, el intermediario B, aumenta su concentración, pasa por un máximo para luego decaer, mientras que C se incrementa de manera regular hasta que su concentración final coincide con la inicial del reactivo A.

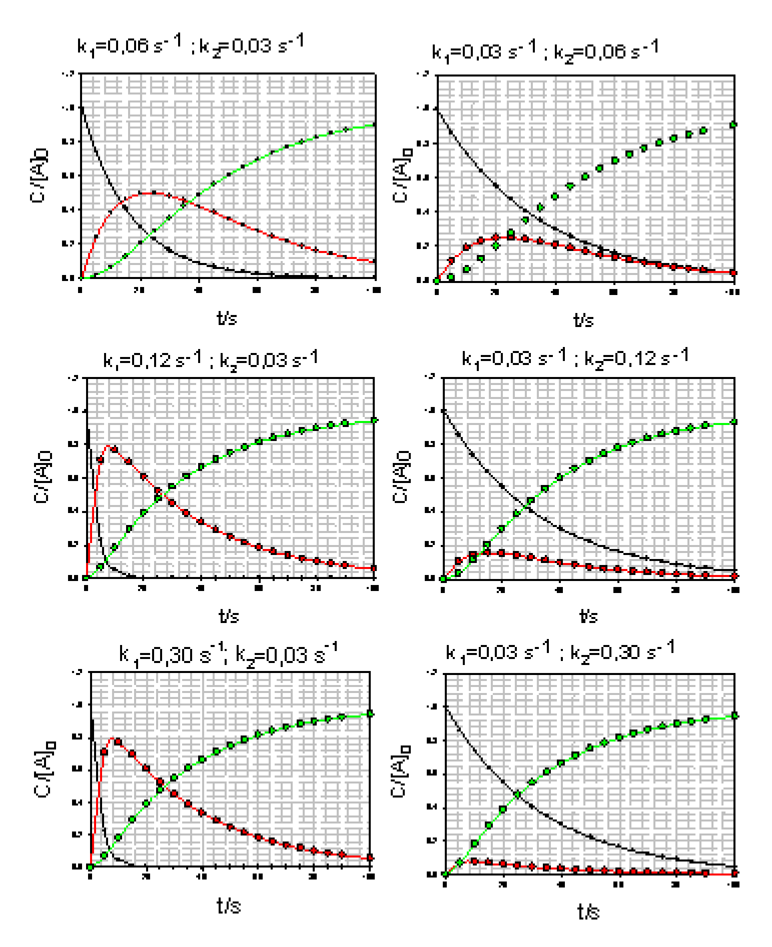


Fig. 19.9: *Perfiles de concentración de reactivo, intermediario y producto para una reacción consecutiva.* ● *reactivo,* ● *intermediario,* ● *producto*

Existe para el intermediario un tiempo para el cual su concentración es máxima.

Se puede demostrar derivando respecto del tiempo la expresión (Ec. 19.42) de la concentración de la especie B. Esto conduce a la siguiente ecuación,

$$t_{máx} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \qquad \textbf{19.44}$$

Observe que la evolución temporal del intermediario depende de los valores de las constantes de velocidad.

19.11 Hipótesis del estado estacionario. Hipótesis del preequilibrio

Un mecanismo es una hipótesis de trabajo. De esta hipótesis debe surgir la expresión de una ley de velocidad. La sola coincidencia entre el resultado de estas consideraciones con la ley experimental puede ser una buena

coincidencia. Más aún, distintos mecanismos pueden conducir al mismo tipo de expresión que la ley experimental y esto no significa que todos son válidos.

La confirmación del mecanismo depende de la calidad de la información, pero sobre todo de la caracterización e identificación del o de los intermediarios de reacción.

Considere el mecanismo A → B → C. Puede ocurrir que el intermediario B sea muy reactivo, de manera que el mismo no se acumula en concentraciones considerables comparadas con A o con C. Si la velocidad a la que se forma B debe ser comparable a la que desparece, entonces su concentración neta puede ser lo suficientemente pequeña y relativamente constante. Esta consideración es base para enunciar la ***hipótesis del estado estacionario***.

Esta hipótesis establece *que la velocidad neta de producción del intermediario de reacción (o de los intermediarios cuando hay más de uno) es aproximadamente cero* y por lo tanto la concentración estacionaria o en estado estacionario de B es prácticamente constante. Es importante tener presente que esta hipótesis no puede aplicarse a reactivos y productos de la reacción, pero puede aplicarse a todos los intermediarios reactivos que se postulen en el mecanismo.

Si se considera el mecanismo propuesto, entonces $dc_B/dt \approx 0$. La concentración estacionaria de este intermediario se indicará como $[B]_{ss}$ (**s**teady **s**tate aproximation). Luego

$$\frac{dc_B}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 = k_1 c_A - k_2 [B]_{ss} \quad \Rightarrow \quad [B]_{ss} = \frac{k_1}{k_2} c_A \qquad \textbf{19.45}$$

Introduciendo esta expresión en la velocidad del proceso

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_C]}{dt} = k_2 [B]_{ss} = k_1 c_A = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} \qquad \textbf{19.46}$$

De la solución exacta, puede obtenerse la concentración estacionaria de B si se supone que $k_2 >> k_1$ (en general, esta condición se cumple si $k_2/k_1 \geq 10$, como puede inducirse de la Fig. 16.9 para el ejemplo donde k_1 = 0,03 s^{-1} y k_2 = 0.03 s^{-1}.

Si el mecanismo involucra una etapa reversible, como es el caso de las

reacciones y el equilibrio se alcanza en condiciones que B se descompone para formar A con mayor velocidad que la que conduce a C (por ser este ejemplo una cinética de primer orden en cada etapa entonces debe esperarse que $k_{-1} > k_2$, si no fuese así, conviene hablar de velocidades, luego $v_{-1} > v_2$).

En estas condiciones, la velocidad de formación de C, que servirá de base para expresar la velocidad del proceso depende de la concentración de equilibrio de B durante la reacción. Esta consideración es base para la **hipótesis del preequilibrio** (a veces llamada del equilibrio rápido, en el sentido que éste se establece en una escala de tiempo menor que la requerida para que B se descomponga en productos). Luego, se puede deducir la ley de velocidad.
En estas condiciones, la constante de equilibrio K_e se expresa como

$$K_e = \frac{c_B}{c_A} \quad \Rightarrow \quad c_B = K_e c_A$$

y la ley de velocidad

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B = k_2 K_e c_A = k' c_A \quad \text{con } k' = k_2.K_e$$

La hipótesis del estado estacionario puede aplicarse a este sistema. Ahora, la concentración estacionaria de B se expresa como

$$[B]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_A = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_A^0 e^{-k_1 t}$$

y la velocidad

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_A^0 e^{-k_1 t} = k'' c_A \quad con \quad k'' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \qquad \textbf{19.47}$$

Si $k_{-1} >> k_2$, la concentración estacionaria y la ley se reducen a la discutida en la hipótesis de preequilibrio.
Por el contrario si $k_2 >> k_{-1}$, entonces $d[C]/dt = -d[A]/dt = k_1.[A]$.
Esta consideración permite plantear que la velocidad de formación B es la etapa determinante del proceso. *El orden de la reacción está gobernado por esta etapa únicamente. En este caso el orden es 1. Sin embargo, en casos más generales, dependiendo de las condiciones experimentales, puede modificarse cuál es la etapa determinante o lenta de la reacción y con ello modificar el orden de la reacción.*

19.12 Mecanismo de reacciones enzimáticas. Mecanismo de Michaelis-Menten

Un ejemplo importante lo constituyen el conjunto de reacciones catalizadas por enzimas que son proteínas de alta especificidad. Como vimos, el mecanismo mínimo propuesto es

$$E+S \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_2} P + E$$

La velocidad inicial experimental está planteada en la Ec. 19.29, $v_0 = \frac{v_{máx}[S_0]}{K_M + [S_0]}$.

El complejo enzima-sustrato es un intermediario que se forma específicamente entre este enzima y S. Para ello debe existir en la proteína un sitio o una distribución conformacional en sus segmentos que permita acomodar específicamente este sustrato. Puede ocurrir que otro sustrato pueda interactuar con el enzima y afectar su reactividad en un típico ejemplo de inhibición.

La velocidad de formación de producto es $v_0 = k_2.[ES]$. Ahora el problema está en el conocimiento de la concentración del complejo ES.

Para deducir la ecuación de velocidad del mecanismo puede plantearse la hipótesis del estado estacionario al intermediario ES (en numerosos casos, el intermediario no sólo puede identificarse, sino que también puede aislarse experimentalmente para el estudio directo de sus propiedades y estructura.)

La concentración estacionaria del complejo está dada a t=0 por

$$[ES]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[S]_0[E] = \frac{[S]_0[E]}{K_M} \quad con \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \qquad \textbf{19.48}$$

K_M es la constante de Michaelis-Menten. Además $[E]_0 = [E] + [ES]_{ss}$.

Reagrupando estas relaciones de concentración se obtiene $[E] = \frac{K_M}{[S]_0}[ES]_{SS}$, y reemplazando en la expresión para $[E]_0$, se obtiene $[E]_0 = \frac{K_M}{[S]}[ES]_{SS} + [ES]_{SS}$.

Esta igualdad permite obtener una ecuación para la concentración estacionaria del intermediario, $[ES]_{SS} = \frac{[S][E]_0}{K_M + [S]}$.

Como la velocidad de formación del producto [P] al tiempo inicial es

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=0} = k_2[ES]_{SS} = k_2\,\frac{[S]_0[E]_0}{K_M + [S]_0} = \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}\,v_{máx}$$

Reordenando esta ecuación puede obtenerse una forma lineal adecuada para distintos estudios asociados con la cinética enzimática (Ec. 19.30).

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{máx}} + \frac{1}{v_{máx}}\,\frac{1}{[S_0]}$$

Las constantes de esta ley de velocidad pueden obtenerse mediante la representación de la doble recíproca de Lineweaver-Burke que se muestra en la Fig. 19.10,

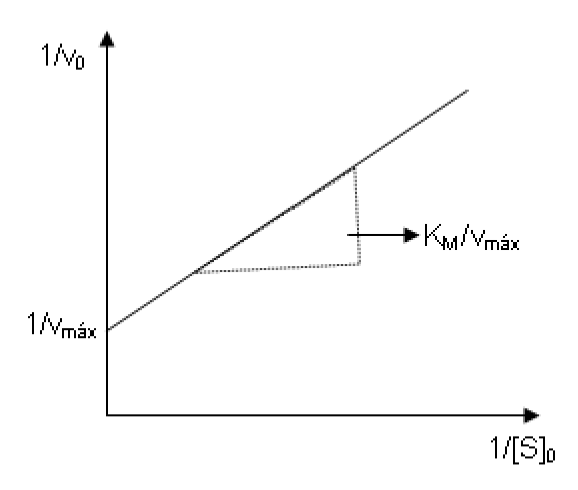


Fig. 19.10: *Diagrama de Lineweaver-Burke o de la doble recíproca. De la ordenada se obtiene $v_{máx}$ y del análisis de la pendiente K_M.*

19.13 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas. Ecuación de Arrhenius

La temperatura afecta de manera significativa a la mayoría de las reacciones químicas. En general es posible observar comportamientos que dependen del tipo de sistema particular que se estudie. En la Fig. 19.11 se esquematizan distintos casos.

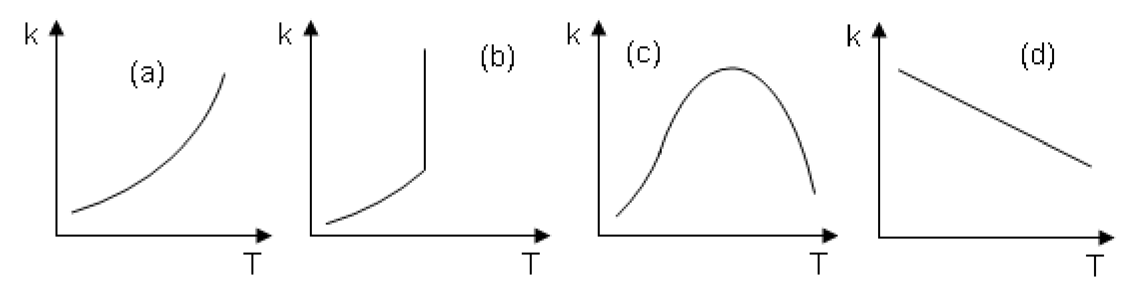


Fig 19.11: *Tipos de comportamientos observados para la constante de velocidad con la temperatura.*

En general, estos ejemplos se clasifican según el tipo de ley empírica que describe el comportamiento de la constante de velocidad (k) con la temperatura o con el tipo de cinética a la que estas constantes están asociadas. A continuación se mencionan algunas situaciones posibles.

Caso a: En este tipo de comportamiento, el crecimiento de la constante es de carácter exponencial. La ley empírica que lo describe es conocida como *ecuación de Arrhenius*

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad \textbf{19.49}$$

En esta ecuación, E_a es la energía de activación. Esta es la energía mínima promedio que deben alcanzar los reactivos para convertirse en productos. Si E_a es independiente de la temperatura, su integración conduce a

$$\ln k = C - \frac{E_a}{RT} \quad \Rightarrow \quad k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{19.50}$$

La Ec. 19.50 se aplica a intervalos no muy amplios de temperatura, pero en general E_a depende de la temperatura. En muchos sistemas la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura puede expresarse como

$$k = BT^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \text{con n entero o fraccionario} \qquad \textbf{19.51}$$

En general existe una energía E_0 característica de la naturaleza de las moléculas por encima de la cual habrá moléculas con chances para descomponerse. Como se discutiera en el capítulo de teoría cinética de los gases (ver Ec. 3.49). En esta situación,

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_0}{RT^2} \qquad \textbf{19.52}$$

Si la Ec. 19.51 describe la constante de velocidad de un proceso global, es posible hallar una relación entre E_0 y E_a en dicha ecuación. Si se deriva respecto de T la forma logarítmica de la Ec. 19.51, se obtiene

$$\ln k = \ln B + n \ln T - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{n}{T} + \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_a + nRT}{RT^2} \qquad \textbf{19.53}$$

Las Ec. 19.52 y 19.53 pueden compararse en la forma de una ecuación diferencial, y esta comparación conduce a la relación buscada entre energía crítica y la energía de activación. Esta comparación conduce a E_0 - E_a = n.RT.

La importancia de esta relación radica en que pone en evidencia que la energía de activación experimental debe tener una suave dependencia con la temperatura.

Si en el intervalo de trabajo se observa que es aplicable la Ec. 19.50 representado el ln k versus 1/T debe obtenerse una dependencia lineal de cuya pendiente puede evaluarse la energía de activación. Sin embargo, existen situaciones donde esto no se verifica (Fig. 19.12)

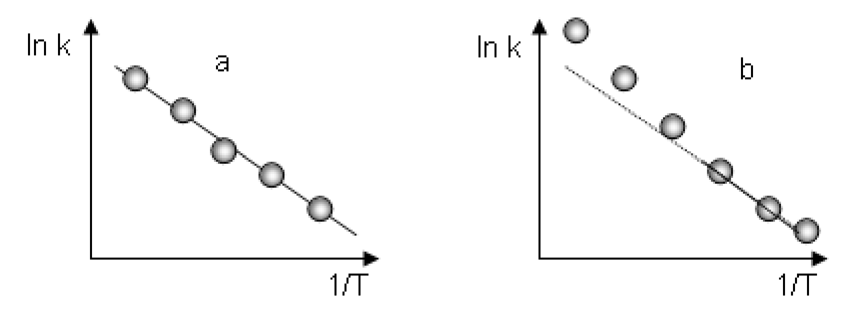


Fig. 19.12: *Algunos tipos de dependencias del log k como función de 1/T.*

En la Fig. 19.12a se presenta una dependencia típica de Arrhenius. La Fig. 19.12b muestra un comportamiento que aparentemente no cumple con una dependencia del tipo Arrhenius. Estas "desviaciones" son características de procesos en los que están presentes reacciones competitivas con energías de activación diferentes (al menos dos en esta representación), o transiciones de reacciones homogéneas a heterogéneas.

Caso b.- Son típicas en explosiones.

Caso c.- Se presentan en reacciones enzimáticas, hidrogenaciones catalíticas, etc.,

Caso d.- Se presentan en reacciones termoleculares, por ejemplo 2NO + O_2, y en estos casos las energías de activación son pequeñas o negativas.

19.14 Energía de activación de reacciones reversibles y complejas. Concepto de coordenada de reacción

19.14.1 Coordenada de reacción

Para cualquier reacción, es posible analizar que se entiende por energía de activación sobre un diagrama cualitativo de energía versus la coordenada de

reacción.
A medida que la reacción progresa, se producen cambios energéticos como consecuencia de modificaciones en las coordenadas entre los núcleos dentro de la molécula y aquellos relativos a los núcleos de la molécula con la que entra en reacción. Estos cambios energéticos implican variaciones en la energía potencial de las partículas durante el curso de la reacción.

Las variaciones en la configuración geométrica de las partículas, implican modificaciones tanto en distancias internucleares como en los ángulos de enlace.
Para representar las variaciones en la energía que experimentan las partículas en reacción como función de los cambios de estas coordenadas se requiere trabajar en un espacio de varias dimensiones.

Sin embargo, conviene muchas veces introducir un diagrama simplificado en los cambios energéticos o de energía potencial representando los mismos en función de una abscisa que se designa *coordenada de reacción*. En la mayoría de los sistemas, esta coordenada es en realidad una coordenada muy compleja, y contiene tantos cambios de distancias como ángulos de enlace en el proceso que lleva desde la configuración de reactivos a la de productos.

En la Fig. 19.13 se esquematiza *crudamente* un cambio que tiene lugar en un proceso elemental.

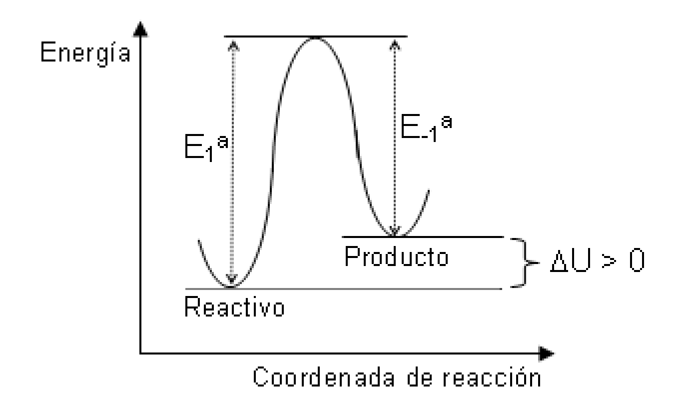


Figura 19.13: *Perfil simplificado del cambio de energía a lo largo de la coordenada de reacción.*

En máximo que se esquematiza en la Fig. 19.13 corresponde a una situación donde los reactivos adquieren una configuración ***(no es un intermediario)*** que tiene la energía mínima requerida para que se produzca la reacción. Esta energía es la que se asocia con la energía de activación para la reacción directa (E_1^a), mientras que E_{-1}^a corresponde a la reacción opuesta. La diferencia de energía entre estas energías es el cambio de energía interna que tiene lugar en el proceso

Reactivo(s) → Producto(s)

Para una reacción reversible de primer orden, $K_e = k_1/k_{-1}$. Si se toma el logaritmo y se deriva respecto de la temperatura, se obtiene

$$\ln K_e = \ln k_1 - \ln k_{-1} \Rightarrow \frac{\partial \ln K_e}{\partial T} = \frac{\partial \ln k_1}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_{-1}}{RT^2} \qquad \textbf{19.54}$$

Recurriendo a las ecuaciones de van't Hoff por un lado ($\partial \ln K_e/\partial T = \Delta U/RT^2$) y de Arrhenius ($\partial \ln k_i/\partial T = E_i^a/RT^2$) por el otro, se obtiene

$$\Delta U = E_1^a - E_2^a \qquad \textbf{19.55}$$

La diferencia de energías de activación mide el cambio de energía interna de productos y reactivos tal como se esquematiza en la Fig. 19.13.

Si se considera una reacción consecutiva del tipo estudiado en cinética enzimática:

$$S + E \rightleftharpoons ES \rightarrow P + E.$$

Aquí existen tres constantes de velocidad, k_1, k_{-1} y k_2, con sus respectivas energías de activación E_1^a, E_{-1}^a y E_2^a. Para este sistema, el perfil de energía versus coordenada de reacción, debe presentar una forma similar a la que se esquematiza en la Fig. 19.14,

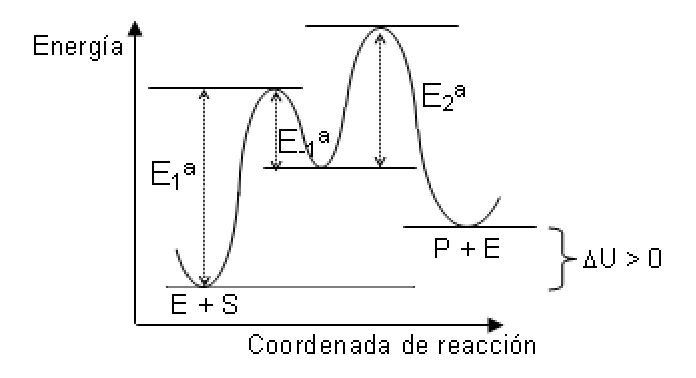


Fig. 19.14: *Perfil de energía para la reacción enzimática, donde se observan dos estados activados asociados con el mecanismo sencillo de Michaelis-Menten.*

Este ejemplo muestra que los perfiles de energía versus coordenada de reacción se complican a medida que aumenta el número de intermediarios.

En la reacción $I^- + OCl^- \rightarrow Cl^- + IO^-$, la constante global hallada fue $k_{ap} = K_1.k_2$
Por ejemplo, para la reacción $I^- + OCl^- \rightarrow Cl^- + OI^-$ se conoce que la ley experimental se expresa como

$$-d[I^-]/dt = k_{ap}.[I^-].[OCl^-]/[HO^-]$$

La cinética es primer orden en los reactivos y de orden -1 en el anión HO^- que no está presente como reactivo en la reacción global. Se conoce que los aniones XO^- de estos halógenos presentan hidrólisis según el esquema $XO^- + H_2O \rightleftharpoons HOX + HO^-$.
El mecanismo que se propone es el siguiente

$$ClO^- + H_2O \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} HOCl + HO^- \quad \text{(rápida)}$$

$$HOCl + I^- \xrightarrow{k_2} HOI + Cl^- \quad \text{(lenta)}$$

$$\underset{K_3}{\rightleftharpoons}$$

Con este mecanismo,

$$\frac{d[I^-]}{dt} = k_2[HClO][I^-]$$

Como $K_1 = \frac{[HClO][HO^-]}{[ClO^-]}$, sustituyendo en la ecuación de velocidad, se obtiene

$$\frac{d[I^-]}{dt} = K_1 k_2 \frac{[ClO^-][I^-]}{[HO^-]}$$

Comparando la ley experimental con la que surge de este mecanismo,

$$k_{ap} = k_2.\ K_1$$

La energía de activación global en este sistema, estará dada por

$$E_a = \Delta H_1 + E_2^a$$

En este caso, $\Delta U_1 \approx \Delta H_1$ por involucrar especies en fase condensada.

19.14.2 Ejemplos de aplicación de la ecuación de Arrhenius

Ejemplo 1:

Para la reacción de hidrólisis de $(CH_3)_2CCl(CH_3)$ en soluciones al 80% en etanol,

se ha medido la constante de velocidad de 1er orden a distintas temperaturas.

t/ C	0	25	35	45
10^4 k/s	0.106	3.19	9.86	29.2

Con esta información puede calcularse la energía de activación y el factor preexponencial.

Admitiendo que la energía de activación no depende de la temperatura, permite escribir la ecuación de Arrhenius, como

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

La representación gráfica de ln k versus 1/T permite obtener los parámetros de activación. En la Fig. 19.15 se muestra esta dependencia. De este gráfico se obtiene

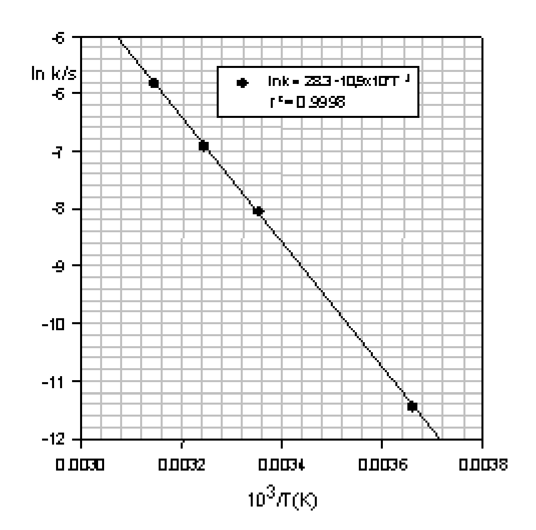


Fig. 19.15: *Hidrólisis de $(CH_3)_2CCl(CH_3)$. Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad.*

El análisis de esta dependencia conduce a los siguientes parámetros de la ecuación de Arrhenius

$$A = 1{,}95.1012\ s^{-1} \quad y \quad E_a = 45{,}6\ kJ.mol^{-1}$$

Ejemplo 2:

a.- Para la reacción descomposición del IH en fase gaseosa, se ha determinado la constante de velocidad a distintas temperaturas.

T/K	556	575	629	647	666	683	700	716	781
$10^4 k/M^{-1}s^{-1}$	0,00352	0,0122	0,302	0,859	2,190	5,12	11,6	25	395

Con esta información puede calcularse la energía de activación y el factor preexponencial.

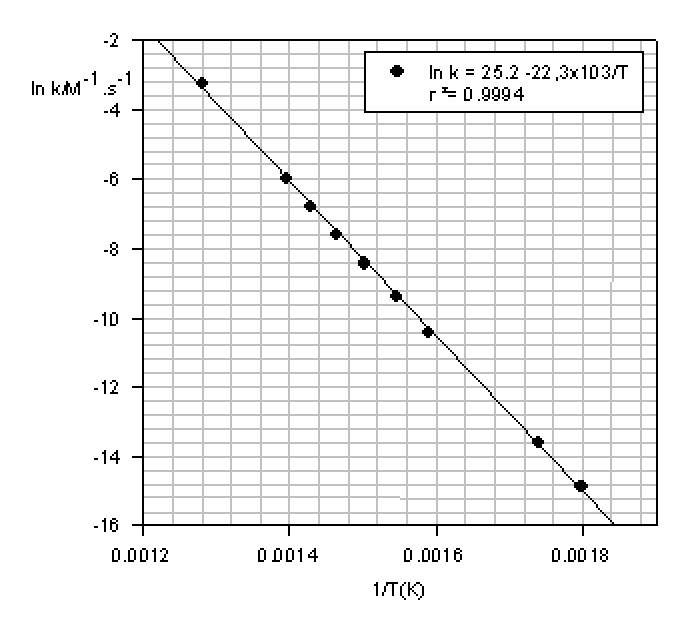


Fig. 19.16: Comportamiento de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción $2HI(g) \rightarrow H_2(g)+I_2(g)$

En la Figura 19.16 se presenta el comportamiento logarítmico de la constante de velocidad con la inversa de la temperatura. La energía de activación se evalúa del valor de la pendiente de esta recta, Ea/R = 22,3.
Luego E_a =185,3 kJ.mol^{-1}.

b.- Para la reacción de formación de IH a partir de los reactivos, se ha determinado las constantes de velocidad 666,8 y 698,6 K obteniéndose respectivamente los valores 15,59 y 67,0 mL·mol^{-1}s^{-1}.
A partir de los valores de las constantes de velocidad de la reacción de formación de HI(g), se obtiene la energía de activación de la reacción

$$\ln[k_{698,6}/k_{666,8}] = -(Ea'/R)[1/698,6 - 1/666,8]$$

Luego Ea'= 177,6 kJ.mol^{-1}. La entalpía de formación es

$$\Delta_f H_{HI} = 177,6 - 185,3 = -7,7 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

19.15 Reacciones unimoleculares

Una reacción unimolecular implica la participación de una única molécula a partir de la cual se generan el o los productos de reacción.

A este grupo de reacciones pertenecen numerosos procesos de isomerización de compuestos orgánicos, como por ejemplo:

$$\text{ciclo-}C_3H_6 \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2$$

$$\text{cis-}CHD{=}CHD \rightarrow \text{trans-}\ CHD{=}CHD \text{ (formas cisoide a transoide)}$$

Si una especie A se convierte en producto según la reacción

$$A \rightarrow P$$

Admitiendo que la velocidad se expresa como

$$-dc_A/dt = k_{uni}.c_A$$

donde k_{uni} es la constante de velocidad experimental. El análisis detallado de esta cinética, muestra que la constante observada es función de la concentración (o presión) del reactivo. El comportamiento general se esquematiza en la Figura 19.16.

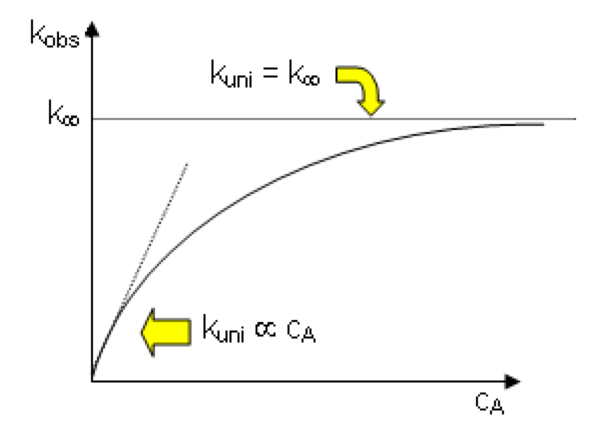


Fig. 19.16: *Comportamiento experimental de la k_{uni} en una reacción unimolecular. Obsérvese que en el límite de bajas concentraciones la cinética es de segundo orden en la especie A, y de primer orden en el límite de altas presiones*.

A bajas concentraciones, la constante observada es prácticamente proporcional a c_A, pero a medida que la concentración aumenta, esta constante se vuelve independiente de la concentración, y tiende a un valor que se le denomina k_∞. Este comportamiento señala que el orden global de la reacción cambia de segundo orden a bajas concentraciones a orden uno a altas concentraciones.

Este cambio en el orden señala que esta reacción no puede transcurrir en una única etapa y que éste dependerá de las condiciones experimentales.
En 1921 en el marco de las sesiones de la Faraday Society en Inglaterra (y publicado en 1922) F.A. Lindemann (1886-1957) y en forma prácticamente simultánea en 1921, J.A. Christiansen (1888-1969) en Dinamarca como resultado de su tesis doctoral, dieron una respuesta a este comportamiento formulando una hipótesis de trabajo que se conoce como mecanismo de Lindemann o de Lindemann-Christiansen.

La idea básica aplicada a reacciones en fase gaseosa se apoya en la existencia de moléculas con el exceso de energía sobre la energía promedio requerida para que la reacción tenga lugar. Estas moléculas energizadas resultan del proceso de colisión entre ellas y en condiciones de reaccionar para dar producto(s) o eventualmente colisionar con otra molécula del medio y perder esta energía. De hecho, debido a que existe una distribución de energía entre las moléculas y que el número de colisiones por unidad de tiempo y volumen es muy elevado, en cualquier sistema siempre se hallarán moléculas con energías suficientemente elevadas.
El mecanismo propuesto es el siguiente

$A + A \rightarrow A^* + A$	k_1	$v_1=k_1.c_A^2$
$A^* + A \rightarrow A + A$	k_2	$v_2=k_2.c_Ac_{A^*}$
$A^* \rightarrow P$	k_3	$v_3=k_3.c_{A^*}$

Las etapas 1, 2 y 3 "ocurren con velocidades v_1, v_2 y v_3", respectivamente. La primera etapa describe un proceso de transferencia de energía entre moléculas que garantiza la presencia de moléculas energizadas A*. La segunda etapa, describe la colisión entre este tipo de moléculas con cualquier especie presente en sistema. *Esta colisión se considera dura*, en el sentido que cada vez que choca la energía en exceso se disipa como energía térmica. La frecuencia de colisión de A* con otras moléculas depende de la concentración A. Controlando la presión o la concentración, se regula el tiempo medio entre colisiones $t_{1/2}$. En

la etapa 3, constante de velocidad k_3 tiene unidades de s^{-1}, por lo tanto su inversa representa el tiempo de vida media τ de las moléculas energizadas y este sólo debería depender de las características y propiedades estructurales de la molécula A.

Del mecanismo propuesto se observa que la velocidad de la reacción v es

$$v = d[P]/dt = v_3 = k_3.c_{A^*} = k_{uni}.c_A$$

Si se conoce la concentración de A* queda resuelto el problema. La concentración de A* puede hallarse admitiendo la hipótesis del estado estacionario. En consecuencia, la concentración estacionaria de moléculas energizadas se halla igualando su velocidad de formación y de desaparición, es decir $v_1 = v_2 + v_3$. De esta igualdad surge

$$k_1 c_A^2 = k_2 c_A c_A^* + k_3 c_A^* \quad \Rightarrow \quad c_A^* = \frac{k_1 c_A^2}{k_2 c_A + k_3} \qquad \textbf{19.56}$$

Reemplazando c_{A^*} en la expresión para la velocidad de reacción, se obtiene

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_{uni} c_A = \frac{k_3 k_1 c_A^2}{k_3 + k_2 c_A} \qquad \textbf{19.57}$$

De la Ec. 19.57 se obtiene la dependencia de k_{uni} con la [A];

$$k_{uni} = \frac{k_3 k_1 c_A}{k_3 + k_2 c_A} \quad \begin{cases} k_{uni} = k_1 c_A & \text{cuando } c_A \to 0 \\ k_{uni} = k_3.k_1/k_2 & \text{cuando } c_A \to \infty \end{cases}$$

En consecuencia, este mecanismo predice una cinética de segundo orden a bajas concentraciones y de primer orden a altas concentraciones.

$$v = \frac{k_3 k_1 c_A^2}{k_3 + k_2 c_A} \quad \begin{cases} v = k_1 c_A^2 & \text{cuando } c_A \to 0 \\ v = (k_3.k_1/k_2).c_A & \text{cuando } c_A \to \infty \end{cases}$$

La relación de constantes $k_3.k_1/k_2$ se identifica como k_∞ por ser el valor de k_{uni} en el límite de altas presiones.

Este comportamiento puede explicarse analizando las etapas 2 y 3 del mecanismo. El tiempo medio entre colisiones $t_{1/2}$ de las moléculas energizadas puede ser mayor o menor que el tiempo de vida media τ de este tipo de moléculas.

En el régimen de bajas concentraciones o presiones $t_{1/2} > \tau$, y esto significa que $k_2.c_A < k_3$. Una vez que A* se forma, antes de disipar su energía por colisión, ésta se descompone. La velocidad con la que producen moléculas energizadas depende solamente de la etapa 1, que es bimolecular y el orden es 2.

En el régimen de altas concentraciones o presiones $t_{1/2} < \tau$, y esto significa que $k_2.c_A > k_3$. La molécula energizada colisiona antes de descomponerse para dar productos. *Pero como la ley de distribución de energías garantiza que siempre deben existir moléculas con energía en exceso requerida para reaccionar, y el número de ellas depende de la concentración total de A, entonces la etapa 3 pasa a ser la que controla el proceso y la cinética es ahora de orden 1.*

Si se analiza la inversa de la constante k_{uni}, puede contrastarse la calidad de la predicción basada en las hipótesis de Lindemann y lo observado experimentalmente (Fig. 19.17).

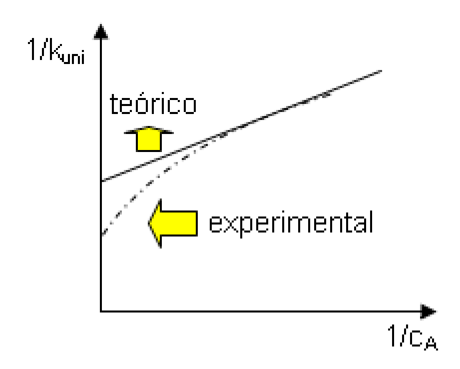


Fig. 19.17: *Comportamiento de la inversa de k_{uni} versus la inversa de la concentración*

La expresión teórica para $1/k_{uni}$ es la siguiente

$$1/k_{uni} = 1/k_{\infty} + 1/(k_1.c_A)$$

Si el modelo es satisfactorio, debe esperarse una dependencia lineal entre $1/k_{uni}$ y $1/c_A$. La Figura 19.17 muestra que esto no es así y en consecuencia hay otros factores que no se han considerado y que juegan un papel importante en la cinética de este tipo de reacciones.

En las reacciones unimoleculares, la energía requerida para que la reacción tenga lugar y que resulta de la presencia de los choques, puede distribuirse internamente en rotación y vibración. En estos procesos, al menos un enlace debe formarse, romperse o redistribuirse y para que esto tenga lugar, debe acumularse energía suficiente en el modo de vibración involucrado en este proceso.

El inconveniente que presenta el modelo de Lindemann está asociado en la forma que la energía se distribuye entre los modos normales de vibración, y no toda molécula energizada A* está en condiciones de entrar en reacción si la energía en exceso que posee no se acumula en aquella vibración o enlace asociado con el cambio químico estudiado.

Estas consideraciones sugieren que tanto k_1 como k_3 deben depender de la energía en exceso que estas adquieren y de la forma en que la misma se distribuye entre los modos internos de movimiento, en particular la vibración.

19.16 Parámetros de Arrhenius para reacciones unimoleculares, bimoleculares y termoleculares

Considerando un comportamiento de Arrhenius para la constante de velocidad, algunos valores estimados y medidos para distintas reacciones se presentan en las Tablas 19.5 a 19.7. Debe observarse la dependencia del factor preexponencial con la temperatura en algunos ejemplos.

Tabla 19.5: *Parámetros de Arrhenius en reacciones unimoleculares*

Reacción	log A/s^{-1}	Ea/kJ/mol^{-1}	T/K
$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	16 (15,5)	439.3	298
$C_2H_6 \rightarrow 2\ CH_3$	17,5	383,7	800
$C_4H_{10} \rightarrow 2CH_2H_5$	17,4	343,1	400
$CH_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	13,6 (13,0)	171,1	298
$N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$	14,8±1	87,9 ± 8,4	330
$CH_3COOCH_3 \rightarrow 2CH_3O$	15,4	151,0	410
$CH_3O \rightarrow CH_3 + CO$	12,4	69,9	298
$CH_2CH_3Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	13,5	224,3	298
Cis-CHCl=CHCl → trans-CHCl=CHCl	13,8	263,6	298
$1\text{-}CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} \rightarrow 2\text{-}CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3^{\bullet}$	12,4	142,3	298

Tabla 19.6: *Parámetros de Arrhenius en reacciones bimoleculares*

Reacciones bimoleculares, algunas de interés en química atmosférica a 298,15 K			
Reacción	$k/m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	Reacción	$k/m^3.mol^{-1}.s^{-1}$
$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$5,7 \times 10^3$	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$8,4 \times 10^5$
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$1,1 \times 10^6$	$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	$6,0 \times 10^6$
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$4,3 \times 10^3$	$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	$4,8 \times 10^3$
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$5,4 \times 10^1$	$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	$1,1 \times 10^4$
$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$2,0 \times 10^7$	$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$7,2 \times 10^6$

Reacción	$\log(A/T^{1/2}/M^{-1}.s^{-1}.K^{-1/2})$	$E_a/kJ.mol^{-1}$
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	7,80	10,5
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	8,60	29,3
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	8,00	82,00
$NO_2 + NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	8,42	111,3

Reacción	$k/cm^{-3}.molécula.s^{-1}$	Intervalo de T/K
$H+CH_4 \rightarrow H_2+CH_3^{\bullet}$	$k = 1,02 \cdot 10^{-18}\, T^{2.50} \exp(-4825/T)$	350-2500
$H+C_2H_4 \rightarrow H_2+C_2H_3^{\bullet}$	$k = 3,9 \cdot 10^{-22}\, T^{3.62} \exp(-5670/T)$	400-2000
$H+C_2H_5^{\bullet} \rightarrow H_2+C_2H_4$	$k=7.0 \cdot 10^{-11}$	298-2000
$C_2H_5^{\bullet}+H_2 \rightarrow C_2H_6+H$	$k = 5,1 \cdot 10^{-24}\, T^{3.6} \exp(-4250/T)$	700-1200
$C_2H_5^{\bullet}+C_2H_4 \rightarrow C_2H_6+C_2H_3^{\bullet}$	$k = 8,1 \cdot 10^{-31} T^{5.82} \exp(-6000/T)$	600- 900

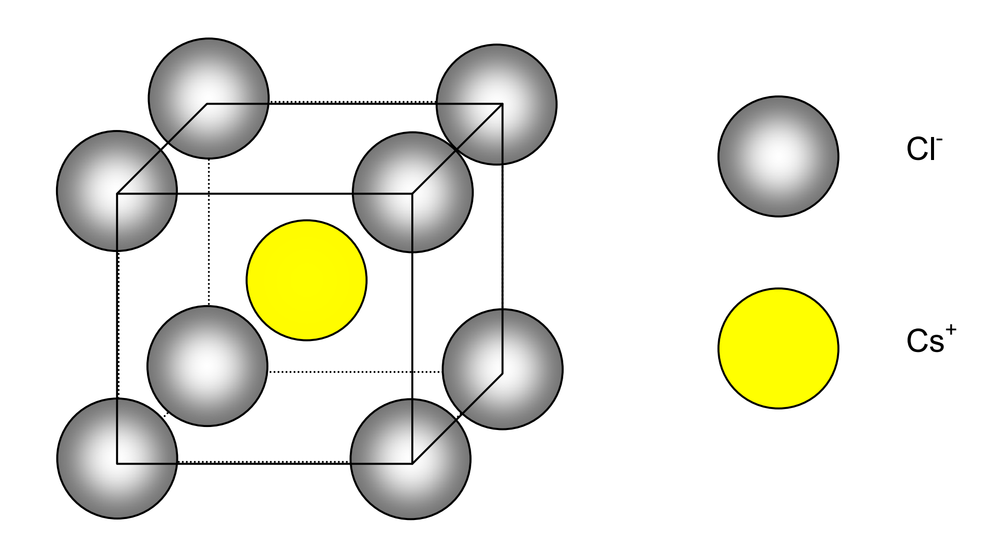
Tabla 19.7: *Parámetros de Arrhenius en reacciones termoleculares*

Reacción	$A/\ cm^{-6}.mol^{-2}.s^{-1}$	$E_a/kJ.mol^{-1}$
$2NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$	8.10^9	$\approx$ - 4,6
$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	10^{11}	$\approx$ 16,8
$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	10^9	$\approx$ 16,8
$2\ I + Ar \rightarrow I_2 + Ar$	9.10^9	$\approx$ - 8.4
$2\ I + I_2 \rightarrow 2\ I_2$	$1,2.10^8$	$\approx$ -21,0
$O + O_2 + Ar \rightarrow O_3 + Ar$	4.10^6	$\approx$ - 9,6

CAPÍTULO 20

ELEMENTOS DE ESTRUCTURA DE

SÓLIDOS



Capitulo 20

Elementos de estructura de sólidos y líquidos

20.1 El estado sólido

A diferencia de los gases y de los líquidos, una de las características que poseen los sólidos es su forma y un volumen propio. Los sólidos cristalinos presentan un ordenamiento regular de sus átomos o moléculas.

El conocimiento de las propiedades de los sólidos es de interés básico como aplicado. En particular, el desarrollo de materiales sólidos con determinadas propiedades ha dado lugar a grandes avances a distintas tecnologías modernas.

Una característica externa muy importante de un cristal es su *forma geométrica*.

Los *cristales* son aparentemente una excepción entre los cuerpos sólidos naturales y su nombre permite diferenciarlos de los cuerpos *sólidos amorfos*.

Las características formas geométricas y simetría externa de un cristal sugieren una disposición regular interna. Los estudios sistemáticos en este campo se remontan a más de 300 años. René Haüy (1743-1822) estableció las bases en los que se ha sustentado la mineralogía y cristalografía moderna como disciplina científica en el campo de las ciencias naturales.

Las caras de un cristal no son fenómenos accidentales, ya que ellas reflejan la existencia de un orden interno en el cristal y que los arreglos espaciales posibles de los átomos o moléculas están limitados. El desarrollo de las nociones básicas sobre la estructura regular de los cristales, simetrías internas, etc. fueron confirmadas mucho tiempo después por los *estudios de difracción de rayos X en cristales*.

Los sólidos pueden clasificarse en dos grandes categorías:

✓ *Sólidos amorfos*

El término amorfo se reserva a aquellos sólidos que no muestran ninguna naturaleza cristalina, cualquiera sea el método que se emplee para detectarla. A ese grupo pertenecen los vidrios, ciertos tipos de resinas y polímeros. En

general, los estudios de difracción de rayos X muestran que estos sólidos se asemejan al de líquidos sobreenfriados. Bragg ha sugerido que el término “vidrioso” era preferible al de "amorfo" que es más frecuentemente empleado.

✓ *Cristales*

Este término se refiere en general a un cuerpo que presenta una morfología definida, tanto externa como interna. Una definición que se ha sugerido en la literatura es la siguiente: “*Un cristal es la forma poliédrica regular, limitado por superficies definidas, siendo ésta la forma que adopta una sustancia química bajo la acción de fuerzas interatómicas al pasar del estado líquido o gaseoso al estado sólido*”. Otra definición es la siguiente: “*Un cristal es un cuerpo homogéneo anisótropo que tiene la forma natural de un poliedro*”.

20.2 Característica de los estados cristalinos y vítreos

Los rayos X revelan la existencia de átomos o moléculas agrupadas según un patrón regular y periódico.

Aunque a escala macroscópica un cristal se aprecia como homogéneo, desde el punto de vista interno, la existencia de estos agrupamientos internos regulares se refleja en el carácter heterogéneo o anisótropo que definen muchas de las propiedades de los cristales. El carácter anisótropo es la causa de las propiedades vectoriales o direccionales de algunas magnitudes físicas. Estas propiedades se agrupan en dos categorías principales:

✓ *Propiedades externas, entre las que pueden mencionarse*:

1.- la generación de caras planas durante el crecimiento

2.- la constancia de ángulos interfaciales

3.- la simetría

✓ *Propiedades internas.* Algunas de ellas son

1.- Propiedades ópticas (birrefringencia)

2.- expansión térmica y conducción térmica diferentes según ciertas direcciones

3.- elasticidad

4.- dureza

5.- propiedades eléctricas y magnéticas

Otras propiedades, tales como la densidad, volumen específico, puntos de fusión, entalpías de fusión, etc. son de carácter no vectorial. A una presión determinada, los cristales tienen temperatura y entalpía de fusión características.

Las sustancias no tienen que presentar todas las propiedades en forma simultáneas. Por ejemplo, el cloruro de sodio es óptimamente isótropo (no vectorial), pero es anisótropo en relación a su dureza, mientras que la calcita ($CaCO_3$) en anisótropa en ambas propiedades.

Los sólidos amorfos son isótropos en relación a sus distintas propiedades, pues éstas no cambian según la dirección de observación. A diferencia de los cristales no presentan temperatura y entalpía de fusión determinada.

20.3 Formas externas y hábito de cristales

Se denominan **caras** (*o planos*) a las superficies externas que limitan a un cristal. La disposición de estos planos o caras impartirá al cristal ciertas características de simetría de las formas. Las caras en un cristal no son necesariamente "superficies planas" en el sentido geométrico ni necesariamente del mismo tamaño en todos los cristales, aún cuando el cristal crezca en las mismas condiciones. En algunos casos, algunas caras o planos no están presentes en el cristal resultante.

El tratamiento cristalográfico considerará a las caras de los cristales como perfectamente poliédricos e ideales.

Los cristales de un compuesto químico dado pueden presentar una gran variedad de formas. El *hábito cristalino* es la forma que presenta un cristal. Más aún, variando el número de caras o su tamaño, determina que el hábito cristalino pueda variar casi indefinidamente, y éste depende de las condiciones de cristalización. Sin embargo, *la estructura interna en todas estas formas es siempre la misma*.

20.4 Elementos de simetría

Se denomina *elemento de simetría* a toda operación geométrica que, aplicada sobre un cristal, deja su forma inalterada.

Los elementos de simetría son:

- ✓ Planos
- ✓ Ejes de rotación propia
- ✓ Centros de simetría
- ✓ Ejes de rotación impropia

20.4.1 Planos de simetría

Un cristal puede mostrar simetría respecto de un plano, similar a una imagen especular.

En el caso de un cubo hay 9 planos de simetría

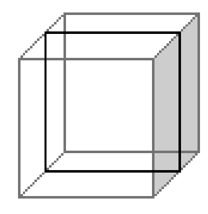


Fig. 20.1: *Esquema de planos de simetría.*

Los planos de simetría son siempre paralelos a las posibles caras del cristal y su normales son siempre paralelas a las intersecciones de dos caras cristalinas. Un ejemplo de uno de los planos de simetría se presente en la Fig. 20.1.

20.4.2 Ejes de simetría

Un cristal posee un eje de simetría de orden **n** [C_n] cuando rotado 360/n veces alrededor de dicho eje, se repite su apariencia externa. Los ejes de simetría pueden ser de orden 2, 3, 4 ó 6, dependiendo de cuál sea el valor del ángulo a rotar para obtener una configuración equivalente a la inicial. A este tipo de eje se le denomina eje de rotación propio. En la Fig. 20.2 se muestran ejemplos de tres tipos de ejes C_2, C_3, C_4.

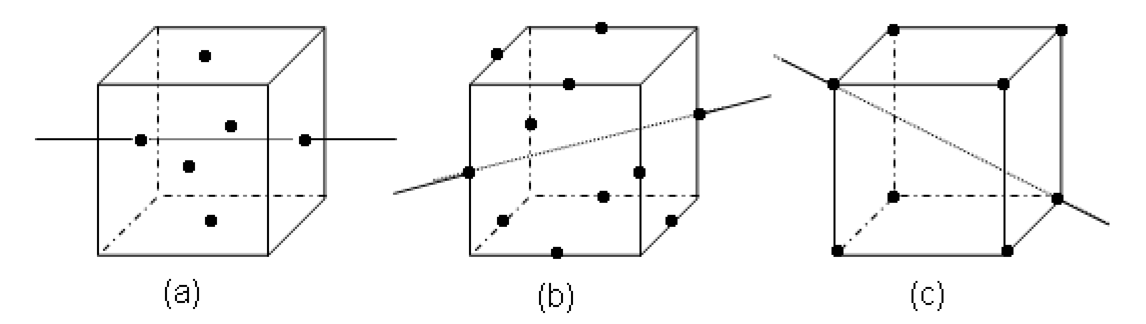


Fig. 20.2: *Ejemplos de ejes* ***(a)*** *C_4 de los cuales existen 3 para este cuerpo* ***(b)*** *C_2 de los cuales existen 6, y* ***(c)*** *C_3 de los cuales existen 4 ejes.*

20.4.3 Centro de simetría

Un cristal posee centro de simetría cuando cada ángulo, arista, cara posee una equivalente conectada por una línea que pasa a través de ese centro.

20.4.4 Eje de rotación impropio

Un eje de rotación impropio surge de la operación combinada de una rotación sobre un eje C_n y reflexión a través del plano perpendicular a él. Se simbolizan con la notación S_n.

En el caso de un cubo, el número de elementos de simetrías asciende a 23: a saber, 13 ejes, 9 planos y un centro de inversión.

20.5 Ejes cristalográficos

Los ejes cristalográficos se introducen en la descripción de la estructura cristalina para designar las distintas caras presentes en un cristal. Estos ejes son simplemente un sistema de coordenadas de referencia X, Y, Z.

Estos ejes pueden ser ortogonales, aunque conviene elegirlos de manera tal que conserven la geometría del cristal. El origen se establece en el centro del cristal (convención). Las longitudes unitarias para cuantificar posiciones de puntos e intersecciones de planos, están determinadas por la simetría del cristal o por la posición de las caras, admitiendo a priori alguna de ellas como unitaria.

En la Fig. 20.3, se esquematiza un sistema de ejes cristalográficos general.

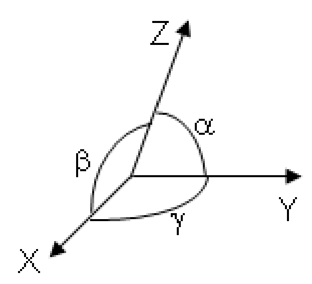


Fig. 20.3: *Esquema de un sistema de ejes cristalográficos y de los ángulos sustentados por los mismos.*

Existen algunas convenciones a tener en cuenta:

- ✓ El sistema de ejes de coordenadas se supone como un conjunto como el esquematizado en la Fig. 20.3.
- ✓ El eje Z se hace coincidir con el eje del cristal. Cuando la simetría es baja, se hace coincidir el eje Y con el C_2.
- ✓ Los ángulos cristalográficos se definen como se indica en la Fig. 20.3

20.6 Razones axiales

Elegido el sistema de ejes cristalográficos, se selecciona un plano unitario que intercepte los tres ejes. La elección es arbitraria, tal como se esquematiza en la Fig. 20.4.

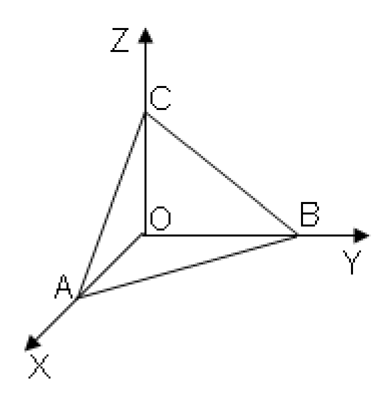


Fig. 20.4: *Plano cristalográfico unitario*

Si los puntos A, B y C son los resultantes de la intersección del plano unitario con cada uno de los ejes cristalográficos, pueden definirse las distancias a, b y c desde el origen O como

OA = a   **OB** = b   **OC** = c

Estas distancias son relativas, ya que dependen de la posición del origen. Sin

embargo, *la relación a:b:c, conocida como relación axial es una constante e independiente del origen*.

Si b se toma como distancia unitaria por ejemplo, de manera que la relación axial sea a:1:c, entonces cualquier otra cara paralela a la anterior posee la misma relación axial.

En consecuencia, *todas las caras de la misma forma poseen la misma relación axial*.

20.7 Ley de racionalidad de los índices. Índices de Weiss

Considere otra cara o plano similar a la indicada en la Fig. 20.4, pero que intercepte a los ejes cristalográficos en los puntos M, N y P, de manera que las distancias **OM**, **ON** y **OP** puedan expresarse como:

OM = m.a **ON** = n.b **OP** = p.c

Se observa que estos coeficientes poseen valores racionales, enteros o fraccionarios. Esta observación *experimental* se enuncia como la *ley de racionalidad de los índices*. Para este plano, la relación axial se expresa como

m.a : n.b : p.c

Considere las caras que se esquematizan en las Fig. 20.5a y 20.5b.

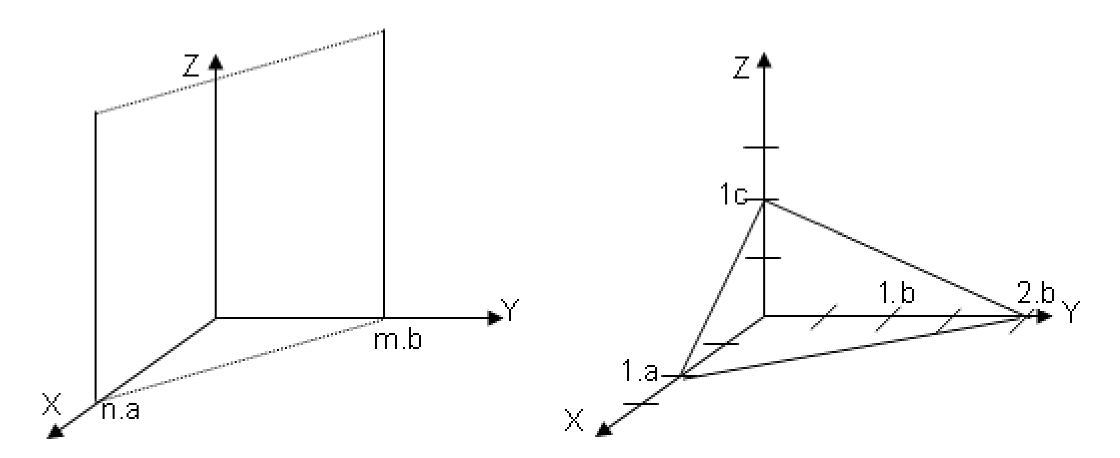


Fig. 20.5a: *Ejemplo de cara o plano se caracteriza por relación axial: n. a: m.b : ∞.c*

Fig. 20.5b: *Ejemplo de cara o plano con la relación axial; a : 2.b : c*

Los coeficientes n, m y p se denominan *índices de Weiss*.

20.8 Índices de Miller

El sistema de índices de Weiss genera una familia infinita de ellos para todos los planos paralelos que tengan la misma relación axial.
Existe otra forma de expresar la relación axial debida a William Millar (1801-1880), quien en 1832 propuso un sistema o nomenclatura que lleva su nombre.
La relación axial puede expresarse

$$OM : ON: OP = a/h : b/k : c/\ell$$

La familia de índices h, k y ℓ, se conoce como ***índices de Miller*** y son las inversas de los índices de Weiss. Así

$$h \propto 1/m \qquad k \propto 1/n \qquad \ell \propto 1/p$$

A diferencia de los índices de Weiss, en la nomenclatura de Miller, todas las caras paralelas poseen el mismo conjunto de índices h, k y ℓ. Para expresar estos índices se ha adoptado la siguiente nomenclatura: (h,k, ℓ).
La manera de obtener lo índices de Miller se ejemplifica a continuación:
Si las intersecciones con los ejes coordenados fuesen tal que la relación axial correspondiente sea: 2.a : 2.b : 3.c, entonces $h \propto 1/2$, $k \propto 1/2$ y $\ell \propto 1/3$, donde 1/2, 1/2 y 1/3 son las inversas de los índices de Weiss. Luego, en el ejemplo indicado, los índices de Weiss se dividen por su *mínimo común denominador, D* en este caso 6. De esta forma se obtiene la siguiente relación de índices

$$2a/6 : 2b/6 : 3c/6 \quad o \quad a/3 : b/3 : c:2$$

Luego, los índices de Miller de este plano resultan (3,3,2).
En la Tabla 20.1 se dan ejemplos de cálculos de índices de Miller.

Tabla 20.1: *Ejemplo de cálculo de índices de Miller a partir de índices de Weiss*

Intersecciones	D	Recíprocas	Fracciones normalizadas	Índices de Miller
1a : 2b :1c	2	1/1 : 1/2 : 1/1	2 : 1 : 2	(2,1,2)
2a : 4b : 2c	4	1/2 : 1/4 : 1/2	2 : 1 : 2	(2,1,2)
2a : 4b: 3c	12	1/2 : 1/4 : 1/3	6 : 3 : 4	(6,3,4)
2a: 4b : ∞ c	4	1/2 : 1/4 : 1/∞	2 :1 : 0	(2,1,0)

En los dos primeros ejemplos, se trata de dos planos paralelos con distintos índices de Weiss, pero en el sistema de Miller tienen el mismo conjunto de índices.

Si la intersección es en la dirección negativa, entonces se adopta la nomenclatura en la que sobre el índice se escribe el signo menos, por ejemplo, h.

20.9 Ecuación de un plano con índices de Miller (h,k,ℓ)

Considere el plano indicado en la Fig. 20.6,

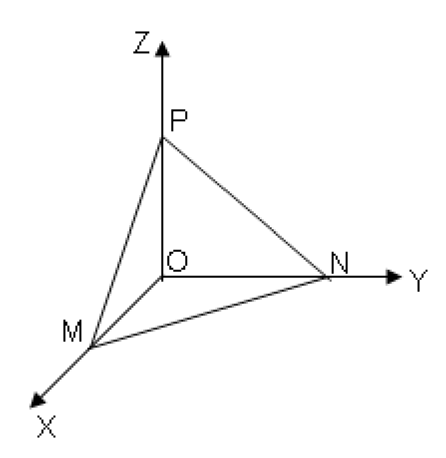


Fig. 20.6: *Plano de trabajo y su intersección con los ejes cristalográficos.*

Si las intersecciones son tales que **OM** = m.a, **ON** = n.b y **OP** = p.c, entonces la ecuación de ese plano debe ser

x/**OM** + y/**ON** + z/**OP** = 1

Una expresión equivalente es la siguiente,

x/m.a + y/n.b + z/p.c = 1

Para una geometría cúbica donde las intersecciones ocurren en múltiplos de

una distancia fundamenta a_0, es decir $a=b=c=a_0$, resulta que $x/m + y/n + z/p = a_0$ Luego, obteniendo el denominador común y reagrupando,

$$n.p.x + m.p.y + m.n.x = m.n.p.a_0$$

A partir de la relación axial y reordenando hasta llegar a los índices de Miller correspondientes, se obtiene que $h \propto n.p$, $k \propto m.p$ y $\ell \propto m.n$. Entonces existe un número r, tal que se cumple que $h = n.p/r$, $k = m.p/r$ y $\ell = m.n/r$.

Introduciendo las expresiones correspondientes en la ecuación del plano, ahora ésta puede escribirse como

$$h.x + k.y + \ell.z = \lambda \qquad \textbf{20.1}$$

con $\Delta = m.n.p/r$. Si el plano en cuestión pasa por las coordenadas (x_1,y_1,z_1), debe verificarse

$$h.(x-x_1) + k.(y-y_1) + \ell.(z-z_1) = 0 \qquad \textbf{20.2}$$

y si esta familia de coordenadas es (0,0,0), resulta

$$h.x + k.y + \ell.z = 0 \qquad \textbf{20.3}$$

Esta es la ecuación de un plano que pasa por el origen. Se observa que la ecuación de éste, como cualquier otro plano, está gobernada por los índices de Miller, mostrando su gran ventaja frente a los índices de Weiss.

20.10 Sistemas cristalográficos

La combinación de los elementos de simetría ya mencionados que pasan a través de un único punto y la condición de racionalidad de los índices, pueden generarse 32 grupos de simetría. A su vez, estos 32 grupos se reúnen en *7 sistemas* caracterizados por los ángulos entre sus ejes y su relación axial. De éstos, 6 se describen con un sistema de tres ejes cartesianos y el restante con cuatro ejes (sistema hexagonal).

En la Tabla 2 se listan las características más importantes de cada uno de los 7 sistemas.

Tabla 20.2: *Parámetros que definen los siete sistemas cristalinos*

Sistema	Relación axial	Simetría esencial	Ángulos entre los ejes cristalinos	Número de grupos de simetría	Ejemplos de compuestos
Cúbico	a:b:c = 1:1:1	4 ejes C_3 a 109°28'	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	5	CaF_2, ZnS, NaCl, Pb,Hg, Ag, Au
Trigonal o rombohédrico	a : b= c	Un eje C_3 igualmente inclinados	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	5	Calcita, magnesita, $NaNO_3$
Hexagonal	a_1:a_2:a_3:b 1:1:1:x	Tres ejes coplanarios a 60° y un eje C_6 en ángulo recto a los anteriores	$\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	7	MgS, hielo, grafito, Mg, Zn, Cd
Tetragonal	a:c (a=b) 1:1:y	Un eje C_4	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	7	Sn, TiO_2, $PbWO_4$
Ortorrómbico	a:b:c = x:1:y	Tres ejes C_2 perpendiculares entre sí	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	3	$PbCO_3$, KNO_3, $S_{róm}$
Monoclínico	a:b:c x:1:y	Un eje C_2	β ($\alpha = \gamma = 90°$)	3	S_{mon}, $CuSO_4.5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$
Triclínico	a:b:c x:1:y	Ninguno	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	2	$CoSO_4.2H_2O$
			Total de grupos	**32**	

20.11 Concepto de red espacial

Desde el punto de vista geométrico, *una red espacial es una distribución regular de puntos idénticos en el espacio*.

El agrupamiento es tal, que una línea recta dibujada a través de dos puntos adyacentes de la red, interceptará a intervalos iguales la misma sucesión de puntos. *Una característica fundamental de la red, es que el entorno de un punto es el mismo alrededor de cualquier otro punto en ese arreglo regular*.

Mientras que la red espacial es una abstracción geométrica, ya que describe la distribución regular de puntos en el espacio, el cristal real se obtiene cuando se ubican en ella los átomos, moléculas e iones. Los átomos, vistos como moléculas monoatómicas, ocupan un punto de esta red, pero en el caso de moléculas o de iones no todos sus átomos ocuparán las posiciones correspondientes en dicha red. El resultado determinará que las posiciones de los átomos en relación a un tipo de red espacial, puedan ser caracterizadas por coordenadas fraccionarias. En el caso de KCl, que consta de dos tipos de partículas, K^+ y Cl^-, la red espacial quedará conformada por dos redes espaciales interpenetradas, donde los iones ocupan los puntos de cada una de ellas.

20.12 Celda unitaria

Considere una distribución de puntos correspondiente a una red espacial como la que se muestra en la Fig. 20.7,

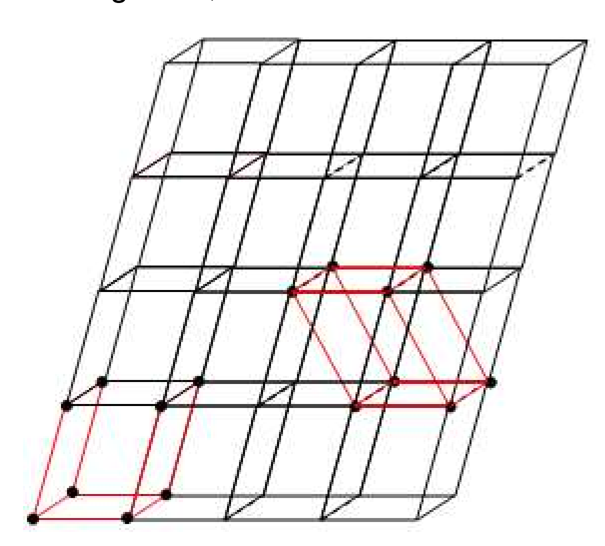


Fig. 20.7: *Ejemplos de celdas unitarias.*

Es posible hallar una disposición de puntos en el espacio, que trasladados a lo largo de las direcciones posibles del espacio, se reproduzca completamente la distribución de puntos de la red. A esta mínima unidad se la llama la celda unitaria o unidad.

Hay distintas maneras de construir un empaquetamiento de esta naturaleza. En la Fig. 20.7 se han indicado, en color, dos ejemplo de ellas.

La elección de la celda unitaria depende de razones de conveniencia para visualizar la simetría y para realizar cálculos que permitan obtener toda la información posible sobre el cristal.

La geometría de la celda queda definida si se conocen sus dimensiones y los ángulos entre las distintas direcciones. Estas distancias serán las traslaciones primitivas o unitarias.

La elección de una celda unitaria tiene aparentemente cierta arbitrariedad, pero existen ciertas pautas que deben respetarse

(a) que sea la más simple posible, condición que implica dimensiones y volumen mínimo,

(b) que posea tanto como sea posible la simetría de la red de puntos.

Estos criterios determinan que existan ciertas figuras geométricas características para cada sistema cristalino, a saber, un cubo para el sistema cúbico, un prisma cuadrado en el sistema tetragonal, etc.

20.13 Redes de Bravais

En 1848, Bravais demostró que hay 14 redes espaciales que se pueden estructurar como celdas unitarias. Cada una de ellas presenta la propiedad de homogeneidad que caracterizan al cristal. En la Tabla 20.3 y en la Fig. 20.8 se muestran estas redes:

Tabla 3: Redes de Bravais

Red de Bravais	Número de redes	Red de Bravais	Número de redes
Cúbico	3	Tetragonal	2
Trigonal o romboédrico	1	Ortorrómbico	4
Hexagonal	1	Monoclínico	2

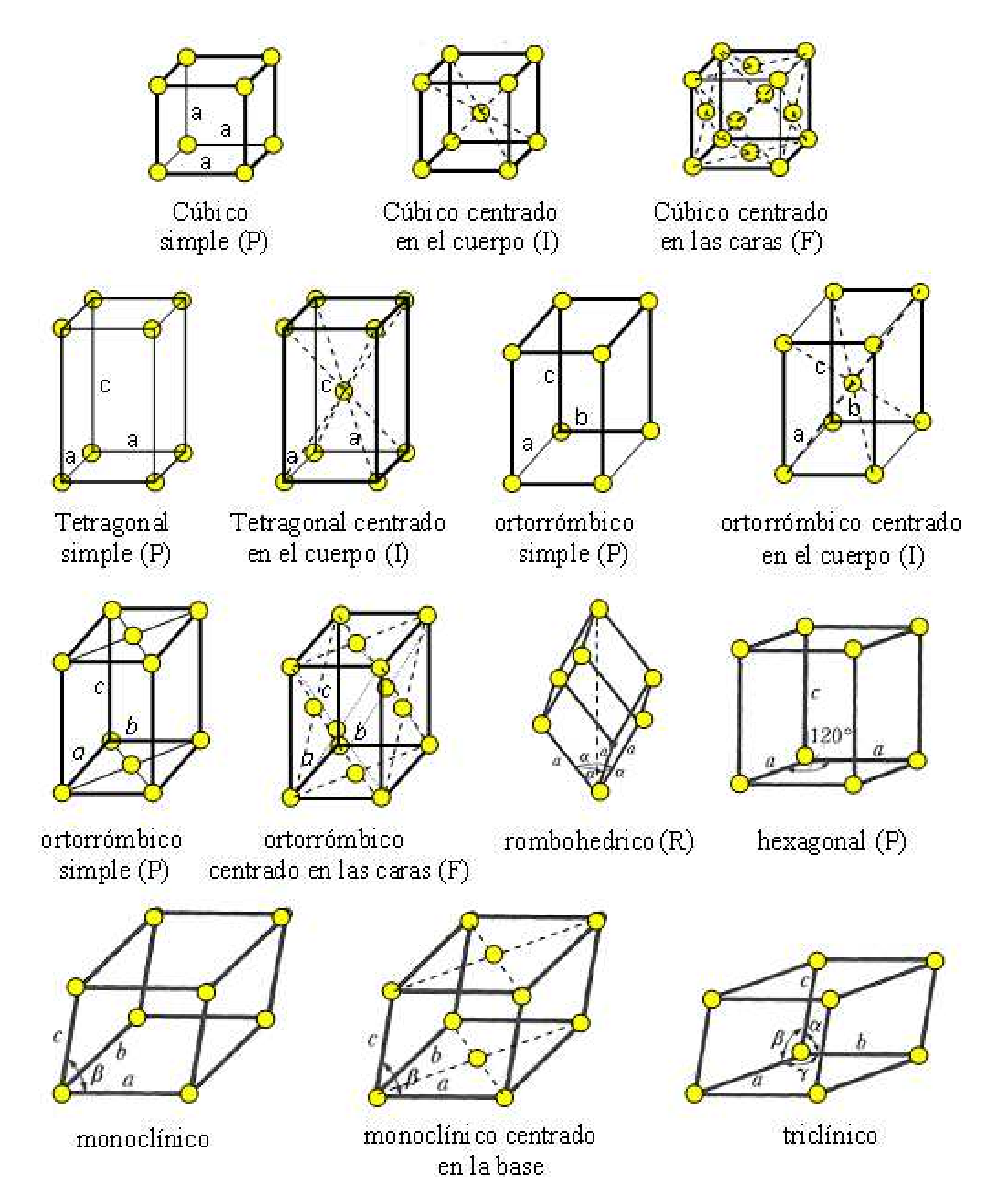


Fig. 20.8: *Las 14 redes de Bravais*

20.14 Consecuencias cristalográficas de las redes espaciales

Los *planos reticulares* son diferentes familias de planos equidistantes, trazados a través de los nodos de la red.

Las caras del cristal completo son paralelas a estos planos. Las caras más comunes corresponden a planos con la mayor densidad reticular o de nodos.

El sistema de índices de Miller sirve para describir los planos reticulares. Como ejemplo considere la Fig. 20.9.

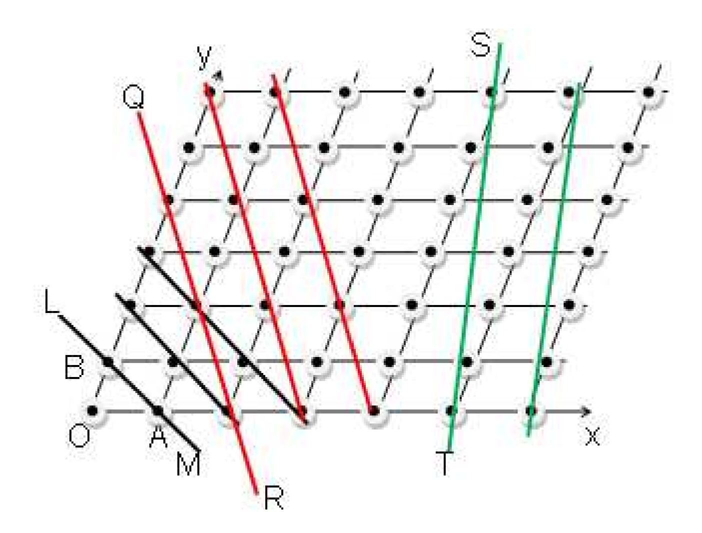


Fig. 20.9: *Ejemplos de planos reticulares.*

En la Fig. 20.9 se muestran distintos planos reticulares, con índices de Miller distintos (se ha tomado la distancia entre nodos constante), tal como se indica a continuación:

Planos	OX	OY	LM	QR	TS
(hkℓ)	(010)	(100)	(110)	(210)	(510)

La probabilidad de que una cara se forme paralela a un plano dado decrece desde el plano OX al TS. Además, las relaciones numéricas entre las caras que se crecen en el cristal deben ser enteras o racionales. Justamente, este comportamiento externo, observado hace más de 150 años, llevó a los cristalógrafos a realizar estudios sistemáticos sin tener conocimiento de la estructura molecular de la materia.

Un cristal, como es el caso conocido del diamante, puede ser tallado ("clivado") según ciertas direcciones (planos de "clivaje") que son coincidentes con las direcciones más importantes en el cristal.

20.15 Grupos espaciales

Si además de los ejes, planos y centro de simetría que resultan de la observación exterior al cristal, se considera la distribución espacial de los puntos en las redes cristalográficas, pueden introducirse nuevos elementos de simetría, a saber

a.- planos de deslizamiento

b.- ejes helicoidales (imagine una escalera helicoidal)

Con estos nuevos elementos de simetría pueden construirse 230 ordenaciones diferentes conocidas como *grupos espaciales*.

En la Tabla 20.4 se listan los números de grupos espaciales que le corresponden a cada sistema cristalino.

Tabla 20.4: *Número de grupos espaciales para algunos sistemas*

Sistema	N° de grupos espaciales	Sistema	N° de grupos espaciales
Cúbico	36	Ortorrómbico	59
Hexagonal	22	Monoclínico	13
Tetragonal	68	Triclínico	2

20.16 Determinación de la estructura cristalina- Difracción de rayos x

La difracción de rayos X constituye la técnica más conveniente para la resolución de la estructura de un cristal.

La evaluación de las dimensiones de la celda unidad con sus propiedades intrínsecas, requiere de ciertos planteos geométricos y del manejo de ciertas herramientas de la difracción de radiación que incide sobre una red tridimensional de nodos ocupados por átomos, moléculas o por iones.

20.16.1 Distancia entre planos

Con anterioridad, se ha visto que la ecuación de un plano (h,k,ℓ) que no pasa por el origen satisface la Ec. 20.1, $h.x + k.y + \ell.z = \Delta$

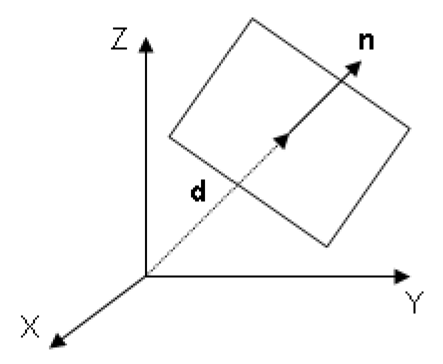


Fig. 20.10: *Plano hkℓ y el versor normal al mismo.*

En la Fig. 20.10 se esquematiza en forma general un plano (hkℓ). Sea **d**(x_0,y_0,z_0) la distancia vectorial desde el origen a dicho plano, y **n** el versor perpendicular a este plano, de manera que se pueda escribir

$$\mathbf{d} = x_0.\hat{\imath} + y_0.\hat{\jmath} + z_0.\check{k}$$

$$\mathbf{n} = h.\hat{\imath} + k.\hat{\jmath} + \ell.\check{k},$$

siendo **î, ĵ, ǩ** los versores del triedro fundamental. Como los vectores **d** y **n** son paralelos, debe verificarse que sean proporcionales (Ec. 20.4)

$$\mathbf{d} = \xi\ \mathbf{n} \qquad \textbf{20.4}$$

El parámetro de proporcionalidad se calcula multiplicando por **n** la Ec. 20.4,

$$\bar{d} \cdot \bar{n} = h \cdot x_0 + k \cdot y_0 + \ell \cdot z_0 = \xi \cdot \left(h^2 + k^2 + \ell^2\right)$$

Obteniéndose

$$\xi = \frac{h \cdot x_0 + k \cdot y_0 + \ell \cdot z_0}{h^2 + k^2 + \ell^2} \qquad \textbf{20.5}$$

Además, el producto escalar del vector **d** consigo mismo conduce a la siguiente expresión:

$$\mathbf{d.d} = d^2 = \xi^2.n^2 = \xi^2.(h^2 + k^2 + \ell^2)^2 \qquad \textbf{20.6}$$

Reemplazando la Ec. 20.5 en la Ec. 20.6 y reordenando

$$d^2 = \frac{\left(h \cdot x_0 + k \cdot y_0 + \ell \cdot z_0\right)^2}{\left(h^2 + k^2 + \ell^2\right)}$$

Escribiendo por simplicidad en la notación, $D = h.x_0 + k.y_0 + \ell.z_0$ se obtiene la distancia d al plano (k,k,ℓ).

$$d = \frac{D}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} \qquad \textbf{20.7}$$

Considere ahora un plano paralelo al anterior que pase por el punto P_1 de coordenadas (x_1,y_1,z_1). Su distancia al origen d_1 será

$$d_1 = \frac{D_1}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}$$

Con $D_1 = h.x_1 + k.y_1 + \ell.z_1$.

Como los planos son paralelos y poseen los mismos índices de Miller, la distancia entre estos planos es

$$d_1 - d = \frac{D_1 - D}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}$$

Un tercer plano que pase a través del punto P_2 de coordenadas (x_2,y_2,z_2) permite obtener la distancia d_{12} entre los planos paralelos que pasan por los puntos P_1 y P_2,

$$d_2 - d_1 = \frac{D_2 - D_1}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} \qquad \textbf{20.8}$$

con

$$D_1\text{-}D_2 = h.(x_2 - x_1) + k.(y_2 - y_1) + \ell.(z_2 - z_1) \qquad \textbf{20.9}$$

En un cristal cúbico, de arista a_0, las distancias entre puntos deben ser proporcionales a esta arista. Por lo tanto $x_i = r_i.a_0$, $y_i = s_i.a_0$, $z_i = t_i.\ a_0$ (con i = 1, 2). Reemplazando en las Ec. 20.8 y 20.9, en ese orden, se obtiene la distancia entre estos planos,

$$d_2 - d_1 = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}\left[h\cdot(r_2 - r_1) + k\cdot(s_2 - s_1) + \ell\cdot(t_2 - t_1)\right]$$

La mínima distancia de separación entre dos planos tiene lugar cuando

$$h.(r_2 - r_1) + k.(s_2 - s_1) + \ell.(t_2 - t_1) = 1$$

La ecuación para la distancia $d_{hk\ell}$ entre dos planos contiguos de índices $(hk\ell)$ para el sistema cúbico, se expresa mediante la Ec. 20.10,

$$d_{hk\ell} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} \qquad \textbf{20.10}$$

Así, la distancia entre dos planos contiguos cuyos índices de Miller son (100), (010), (001), y (111) se pueden expresar en unidades directamente de a_0 a partir de la Ec. 20.10, obteniéndose respectivamente

$$d_{100} = d_{010} = d_{001} = a_0 \quad y \quad d_{111} = \frac{a_0}{\sqrt{3}}.$$

Las expresiones de d_{khl} para algunos de los sistemas cristalográficos se muestran en la Tabla 20.5.

Tabla 20.5: *Distancia entre planos en algunos de los sistemas cristalográficos*

Sistema	Relación axial a:b:c	Ángulos axiales	$d_{hk\ell}$
Cúbico	1:1:1	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$d_{hk\ell} = a_0/[h^2 + k^2 + \ell^2]^{1/2}$
Tetragonal	1:1:c	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$d_{hk\ell} = a_0/[h^2 + k^2 + (\ell/c)^2]^{1/2}$
Ortorrómbico	a:1:c	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$d_{hk\ell} = a_0/[(h/a)^2 + k^2 + (\ell/c)^2]^{1/2}$

20.16.2 Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Röntgen (1855-1932), y recién fueron aplicados al estudio de cristales en 1907 por Max F.F. von Laue (1879-1960). Sin embargo, se debe al trabajo fundamental de William H. Bragg (1862-1942) y William L. Bragg (1890-1971) el desarrollo de esta técnica de difracción al estudio de la estructura de sólidos.

La difracción de rayos X constituye la técnica experimental adecuada para el estudio de la estructura de sólidos. *La radiación electromagnética de longitud de onda en la región de 0,5 – 3 x10^{-10} m (0,5 a 3 Å) interactúa de con los átomos de un cristal generando patrones de difracción*.

La interacción que resulta entre la radiación y la materia no va acompañada de absorción de energía sino con el proceso de dispersión de la misma, la que ocurre en todas las direcciones sin cambio en la longitud de onda o la frecuencia.

Cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre un átomo, los electrones realizan movimientos oscilatorios ocasionados por el campo eléctrico oscilante **E** de la onda. Este movimiento oscilatorio de las cargas, genera un dipolo inducido, el cual se comporta como una antena dando lugar al fenómeno de dispersión. A una distancia **r** mucho mayor que las dimensiones del dipolo, se genera un frente de ondas de la misma frecuencia y longitud de onda que la incidente.

Como el dipolo inducido $\boldsymbol{\mu} = \alpha.\mathbf{E}$, siendo α la polarizabilidad del elemento disperso. Como $\mathbf{E} = \mathbf{E_0}.\cos 2\pi\nu t$, siendo $\nu = c/\lambda$ la frecuencia de oscilación de la onda electromagnética de longitud de onda λ, mientras que es t el tiempo. En consecuencia,

$$\mu = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi\nu\, t = \mu_0 \cdot \cos 2\pi\nu\, t \qquad \textbf{20.11}$$

con μ_0 el momento dipolar que se induce en el átomo o elemento dispersor en presencia de un campo eléctrico estático de intensidad $\mathbf{E_0}$. El momento dipolar oscila a la misma frecuencia que el campo externo, tal como se esquematiza en la Fig. 20.11.

En la Fig. 20.11, **n** es el vector en la dirección de la propagación, **E** es el campo eléctrico de la radiación incidente, y **H** el campo magnético asociado. Debe observarse que **n** coincide con la dirección del vector de Pointyng y **μ** es el momento dipolar oscilante.

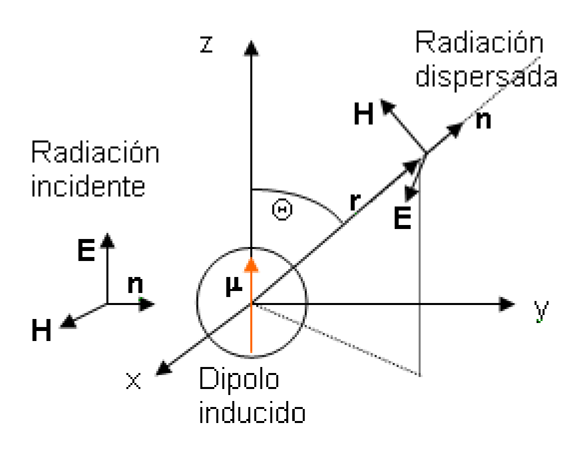


Fig. 20.11: *Dispersión de la radiación incidente por efecto del dipolo inducido*

El electromagnetismo clásico enseña que el volumen de la partícula que dispersa la radiación debe ser suficientemente pequeño, de manera que el tiempo requerido para que la radiación lo atraviese sea mucho menor que el período de oscilación. Esto implica que si *d* es una parámetro que permite expresar su dimensión, se debe cumplir que la longitud de onda de la radiación $\lambda >> d$. La radiación dispersada puede considerarse un frente de onda plano a una distancia $r >> \lambda$. La intensidad I de la radiación dispersada por los electrones del átomo o de la distribución electrónica, a la distancia **r** del centro del dipolo, según un ángulo Θ respecto de la dirección de oscilación del dipolo (Fig. 20.11), cumple con la ecuación:

$$I = I_0 \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot \alpha^2}{r^2} \frac{sen^2\Theta}{\lambda^4} \qquad \textbf{20.12}$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Rayleigh para la dispersión de la

radiación electromagnética.

Las conclusiones generales a tener presentes son

- ✓ El dipolo emite radiación a la misma longitud de onda que la incidente,
- ✓ La intensidad de la radiación emitida depende de la dirección. Así no existe emisión en la dirección de oscilación,
- ✓ La intensidad de la radiación depende de la polarizabilidad de la partícula y como ésta depende del volumen de la misma, los átomos de mayor número atómico o las partículas de mayor tamaño difunden más la radiación que las más livianas,
- ✓ La intensidad de la luz dispersada depende de la inversa de la cuarta potencia de la longitud de onda. A mayor λ menor es la intensidad de la radiación electromagnética dispersada.

20.17 Condiciones de difracción de von Laue

La generación de patrones de difracción puede estudiarse considerando el problema en tres tipos de redes de difracción: (a) arreglos de puntos sobre una línea, (b) arreglos de puntos en un plano, (c) arreglos de puntos en el espacio.

El aspecto central radica en que la generación de patrones de difracción requiere que la longitud de onda de la radiación incidente sea del orden del espaciamiento entre los puntos que actuarán como elementos difusores de la misma.

Deberán existir condiciones geométricas tales que para algunos ángulos de dispersión, se cumpla condiciones de superposición de ondas constructivas o en su defecto destructivas. El primer caso conducirá a reforzar la intensidad de la luz dispersada, mientras que el segundo a su anulación, cumpliéndose un vieja observación de los primeros estudios de dispersión realizados hace más de 400 años "*luz más luz puede generar oscuridad*".

Como la longitud de onda de la radiación empleada es del mismo orden de magnitud que los átomos, no se cumplen todas las condiciones planteadas en la sección previa, es decir $\lambda \sim d$. La segunda condición se cumple, pues la observación del frente de onda dispersado se hace en escala macroscópica, de

modo que $\lambda << r$. Esta observación hay que tenerla en cuenta en la aplicación de la ecuación 20.12 al estudiar la difracción de rayos X. De cualquier forma, cuando radiación X incide sobre un átomo, éste igualmente se convierte en un emisor del mismo tipo de radiación.

20.17.1 Arreglos de puntos sobre una línea

A los fines del análisis, este tipo de arreglo corresponde a un "cristal unidimensional".

Cuando se considera el problema de la difracción de rayos X en este tipo de sistemas, *todos los átomos de la red unidimensional dispersan esta radiación en todas las direcciones*, de tal manera que ahora existe un fenómeno cooperativo entre los haces dispersados, originando interferencia constructiva o destructiva para algunas direcciones.

Consideremos la Fig. 20.12, y analicemos un frente de ondas que incide sobre la fila que contiene los átomos ubicados a espacios regulares, con una separación de a_0 entre ellos

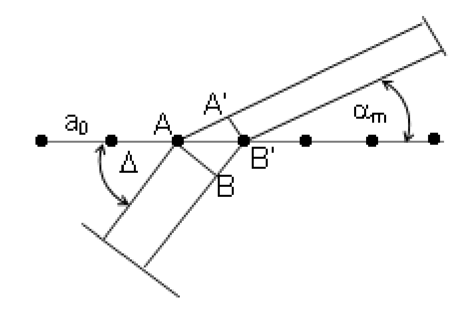


Fig. 20.12: *Difracción de la radiación por un arreglo unidimensional de puntos.*

Si Δ es el ángulo de la radiación incidente respecto de la fila de átomos, la radiación sufre el fenómeno de difracción y es emitida con un ángulo α_m. Entre la radiación incidente y la que se difracta existe una diferencia de caminos libre dada por **L** = **AA**'- **BB**'.

Para esta la interferencia sea constructiva, $L = \pm m\lambda$, donde m = 0, 1, 2, 3, …m...

Estos números definen el orden de la difracción.

Por consideraciones geométricas sencillas,

$$AA' = a_0.\cos\alpha_m \qquad BB' = a_0.\cos \Delta \qquad L = a_0.[\cos\alpha_m - \cos \Delta] = \pm m\lambda$$

Luego, el frente de ondas difractado cumple con la condición

$$\cos\alpha_m = \cos\Delta \pm m\lambda a_0 \qquad \textbf{20.13}$$

Todos los puntos que se encuentren sobre un cono de abertura α_m cumplen con la ecuación 20.13. Esta condición se muestra en la Fig. 20.13.

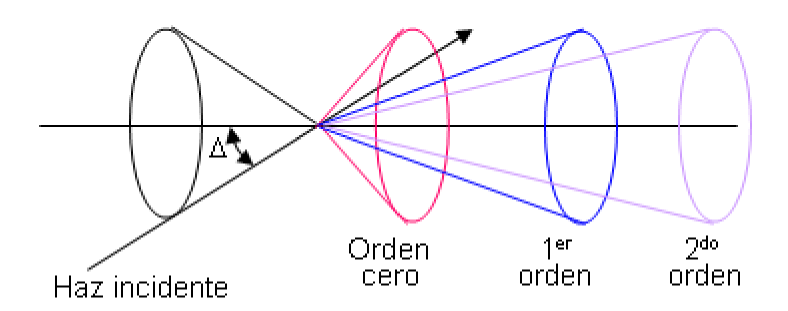


Fig. 20.13: *Representación esquemática de la difracción para m > 0 originados en un "cristal unidimensional".*

En la Fig. 20.14 se describe el patrón de intersecciones de la radiación difractada de orden 0, ±1, ±2, etc. sobre una película fotográfica. Si se recorta el film, y se desarrolla horizontalmente, se observa una serie de líneas cuya disposición relativa cumple con la Ec. 20.13, como se esquematiza en la Fig. 20.15.

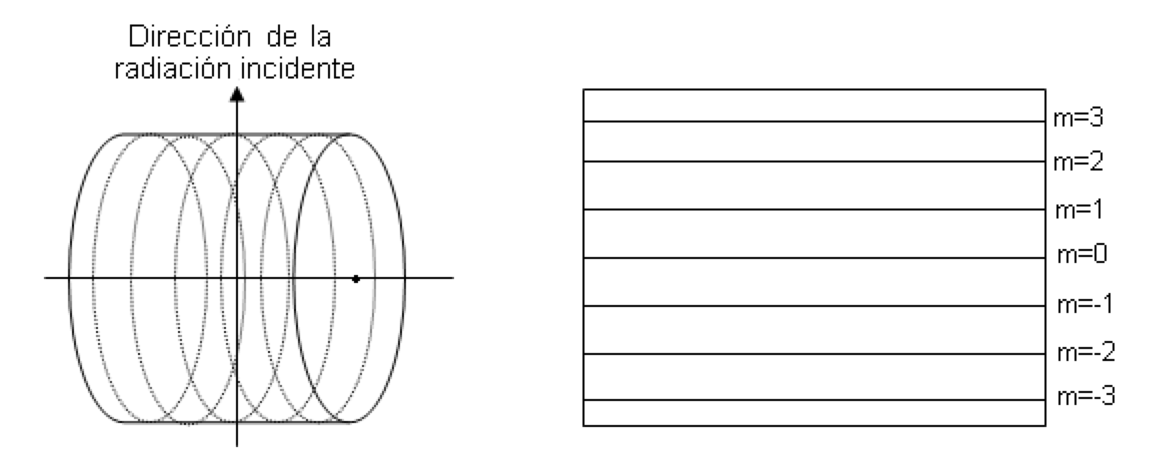


Fig. 20.14: *Intersecciones de las difracciones de orden m con una película fotográfica*

Fig. 20.15: *Distribución de los patrones de difracción sobre la placa extendida.*

Como la intensidad de la radiación difractada depende del senΘ, entonces la intensidad de los distintos órdenes decrece a medida que $\alpha_m \rightarrow 0$, situación que se cumple para $m \rightarrow \infty$.

20.17.2 Arreglos de puntos bidimensional

Considere un arreglo de puntos en dos dimensiones. Estos puntos están ubicados a ángulo recto como se esquematiza en la Fig. 20.16,

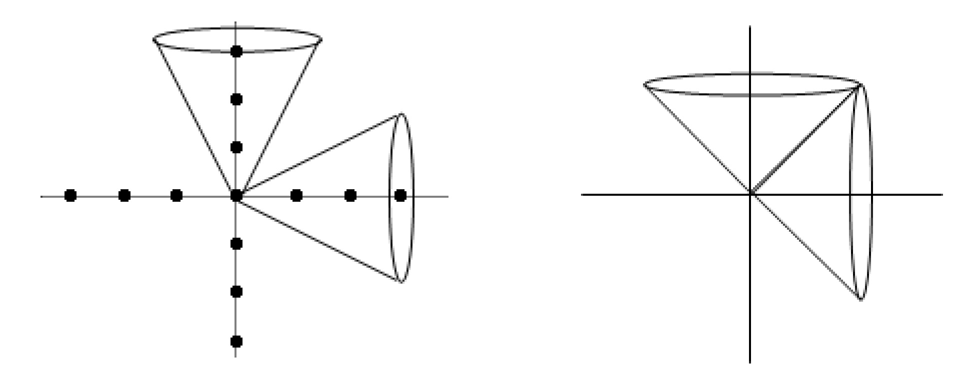


Fig. 20.16: *Dispersión de la radiación por un arreglo bidimensional de puntos.*

Para cada dirección se tendrán dos relaciones similares a la ecuación 20.13. Así:

$$\cos \alpha_m = \cos \Delta_1 \pm m\lambda \cdot a_0 \qquad \textbf{20.14}$$

$$\cos \beta_n = \cos \Delta_2 \pm n\lambda \cdot a_0 \qquad \textbf{20.15}$$

Para que exista interferencia constructiva, ambas condiciones se deben satisfacer simultáneamente. Si se coloca una película fotográfica de manera similar a la esquematizada en las Fig. 20.14 y 20.15, el patrón de interferencia generaría una situación como la que se muestra en la Fig. 20.17.

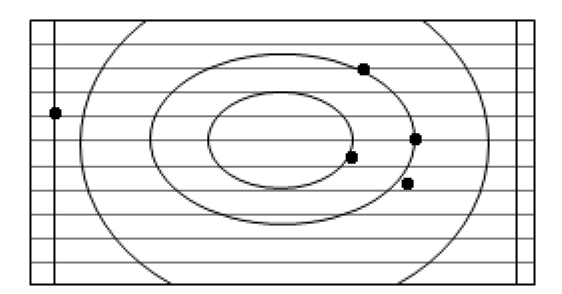


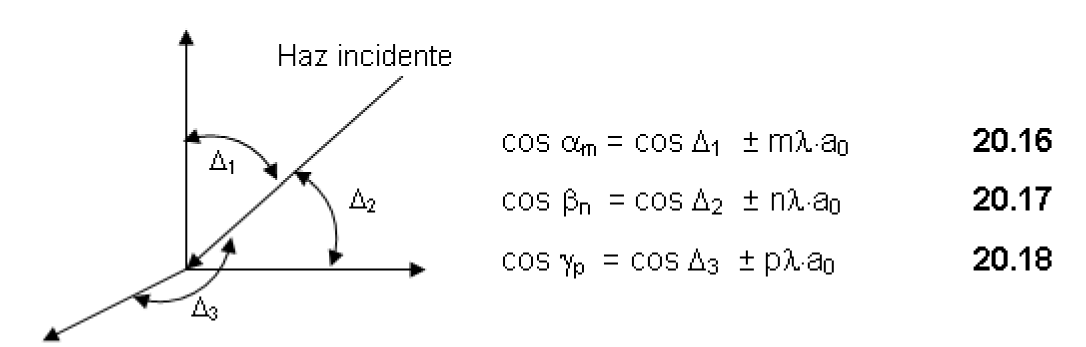
Fig. 20.17: *Difractograma resultante del arreglo bidimensional de puntos*

La condición de cumplimiento simultáneo de las condiciones establecidas en las Ec. 20.14 y 20.15, dan un patrón de puntos que se distribuyen en la placa. Estas intersecciones ocurren en los puntos donde los conos se interceptan. En este caso, entre la intercepción de las líneas horizontales y las líneas curvas

que se indican en la Fig. 20.17 se observan como puntos en la placa.

20.17.3 Arreglo de puntos tridimensionales

Si ahora se considera una red tridimensional, las condiciones a ser satisfechas en forma simultáneamente en un cristal cúbico son similares a las Ec. 20.14 y 20.15.



Los tres ángulos Δ_1, Δ_2 y Δ_3 se refieren a los ángulos de incidencia del haz. Los cosenos de estos se llaman cosenos directores y se debe cumplir

$$\mathrm{Cos}^2\Delta_1 + \cos^2\Delta_2 + \cos^2\Delta_3 = 1 \qquad \textbf{20.19}$$

Por otro lado, α_m, β_n y γ_p son los ángulos del haz difractado. Estos ángulos no son independientes entre sí, pues vale una relación similar a la Ec. 20.19. Es decir,

$$\cos^2\alpha_m + \cos^2\beta_n + \cos^2\gamma_p = 1 \qquad \textbf{20.20}$$

20.18 Ecuación de Bragg

Considere un cristal que se halla en el camino del haz incidente, tal como se esquematiza en la Fig. 20.18,

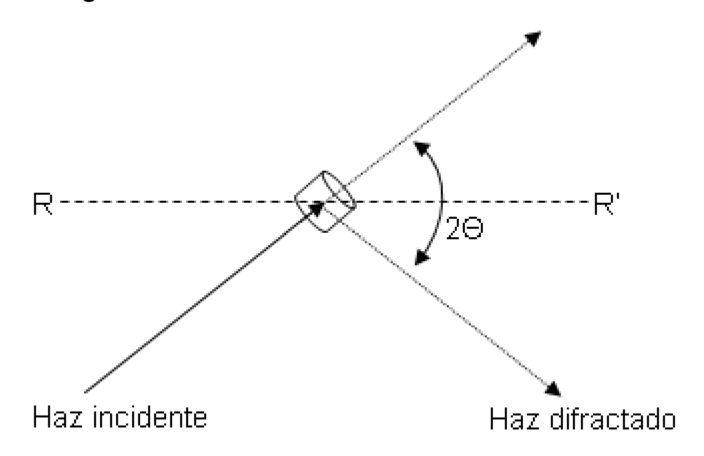


Fig. 20.18: *Dispersión de la radiación por un cristal.*

Sea Θ el ángulo que forma el haz con la dirección RR'. El haz se difracta en un ángulo 2Θ respecto del ángulo de incidencia (valor arbitrario). Los versores que caracterizan a los haces incidentes (Ǐ) y difractados (Ď) son los siguientes:

$$\check{\mathbf{I}} = \cos\Delta_1\, \hat{\mathbf{i}} + \cos\Delta_2\, \hat{\mathbf{j}} + \cos\Delta_3\, \check{\mathbf{k}}$$

con

$$\check{\mathbf{I}}.\check{\mathbf{I}} = \cos^2\Delta_1 + \cos^2\Delta_2 + \cos^2\Delta_3$$

$$\check{\mathbf{D}} = \cos\alpha_m\, \hat{\mathbf{i}} + \cos\beta_n\, \hat{\mathbf{j}} + \cos\gamma_p\, \check{\mathbf{k}}$$

con

$$\check{\mathbf{D}}.\check{\mathbf{D}} = \cos^2\alpha_m + \cos^2\beta_n + \cos^2\gamma_p$$

Asimismo,

$$\check{\mathbf{I}}.\, \check{\mathbf{D}} = \cos 2\Theta = \cos\Delta_1 \cos\alpha_m + \cos\Delta_2 \cos\beta_n + \cos\Delta_3 \cos\gamma_p$$

La validez de las Ec. 20.16 a 20.18 determina que, si estas ecuaciones se reordenan y se elevan al cuadrado, se obtiene

$$\cos^2\alpha_m + \cos^2\beta_n + \cos^2\gamma_p + \cos^2\Delta_1 + \cos^2\Delta_2 + \cos^2\Delta_3 - 2\left(\cos^2\Delta_1 \cos\alpha_m + \cos^2\Delta_2 \cos\alpha_n + \cos^2\Delta_3 \cos\alpha_p\right) =$$

$$2 - 2\cdot\cos 2\Theta = \left[\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2\right]\cdot\lambda^2$$

Luego,

$$2 - 2\cdot\cos 2\Theta = 2\cdot sen\Theta = \left[\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2\right]\cdot\lambda^2$$

De aquí resulta,

$$\lambda = 2\cdot\frac{sen\,\Theta}{\left[\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{20.21}$$

Si a = b = c = a_0, se obtiene

$$\lambda = \frac{2\cdot a_0\cdot sen\,\Theta}{\left[m^2 + n^2 + p^2\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{20.22}$$

Si m = r.h, n = r.k y p = r.ℓ, donde r es un factor común entre estos números, se obtiene

$$r\cdot\lambda = \frac{2\cdot a_0\cdot sen\,\Theta}{\left[h^2 + k^2 + \ell^2\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{20.23}$$

Sobre la base de la Ec. 20.10, $d_{hk\ell} = a_0/[h^2 + k^2 + \ell^2]^{1/2}$ se obtiene

$$r\cdot\lambda = 2\cdot d_{hk\ell}\cdot sen\,\Theta \quad con \quad r = 0, 1, 2.... \qquad \textbf{20.24}$$

La Ec. 20.24 se conoce como la *condición de reflexión de Bragg*.

20.18.1 Deducción simplificada de la ecuación de Bragg

La Ec. 20.24 permite analizar la condición de Bragg de una manera equivalente a una reflexión. Considere una serie de planos paralelos separados a una distancia **d**, sobre los cuales incide un frente de rayos X con un ángulo de incidencia Θ. Parte de la radiación incidente es reflejada en un ángulo 2Θ respecto al haz incidente. Si se consideran dos rayos de dicho haz, tal como se esquematiza en la Fig. 20.19,

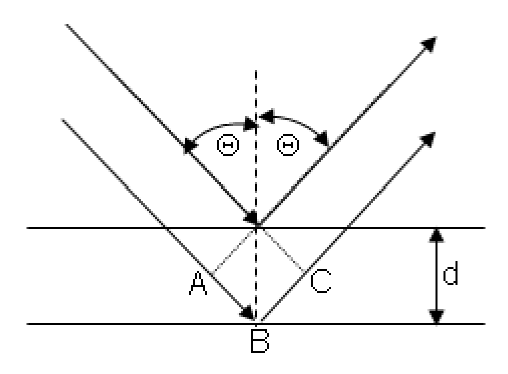


Fig. 20.19: *Interpretación simplificada de la difracción de rayos X.*

Entre los dos rayos, existe una diferencia de camino ABC, y para que exista interferencia constructiva se debe cumplir la condición general,

$$AB + BC = r.\lambda, \text{ con } r = 0, 1, 2, \ldots..$$

Como $AB = d.\text{sen}\ \Theta$ y $BC = d.\text{sen}\ \Theta$, resulta

$$r.\lambda = 2.d.\text{sen}\Theta$$

Esta es la condición de Bragg deducida previamente considerando el patrón de difracción sobre un cristal cúbico.

Aplicando la Ec. 20.24 y midiendo el ángulo Θ, se puede determinar la distancia de separación entre planos. El orden de difracción *r* se investiga sobre la base de la intensidad de la radiación difractada.

Para generar los distintos órdenes de reflexión, se debe cambiar la dirección de incidencia del haz. Esto puede llevarse a cabo moviendo el cristal. El movimiento oscilatorio del cristal es uno de esos posibles movimientos. El otro procedimiento es modificando la posición de reflexión del cristal.

20.19 Aspectos experimentales en el estudio de la estructura cristalina

Los rayos X se emplean en este tipo de estudio. Esto implica varias etapas, que van desde el diseño del equipo que los genere hasta el conocimiento preciso de la longitud de onda de la radiación.

20.19.1 Generación de rayos X

La radiación X se origina al incidir electrones de alta energía en un metal. Los procesos de interacción no son sencillos y la explicación hay que buscarla en las herramientas que ofrece la mecánica cuántica. Se prescindirá de esta herramienta para justificar el mecanismo íntimo para generar rayos X.

En principio, existen dos grandes tipos de procesos que permiten entender cualitativamente como se genera este tipo de radiación.

a.- ionización de la materia al ser desplazados electrones de niveles de energía muy bajos en el átomo. El hueco que se genera en dichos niveles es rápidamente ocupado por electrones de capas superiores, emitiendo radiación electromagnética, cuya longitud de onda depende fundamentalmente de la diferencia de energía entre los estados electrónicos involucrados. Cuanto el electrón expulsado desde el átomo proviene de regiones más profundas del átomo, mayor energía tiene la radiación emitida. En general, se observa una cascada de transiciones con emisión de un fotón cuya energía cumple con la regla de Bohr. Si E_n y E_m son las energías de los niveles n- y m-ésimos, la energía del fotón será $h\nu_{m\rightarrow n} = E_n - E_m$. En la Fig. 20.20 se esquematiza esta serie de procesos.

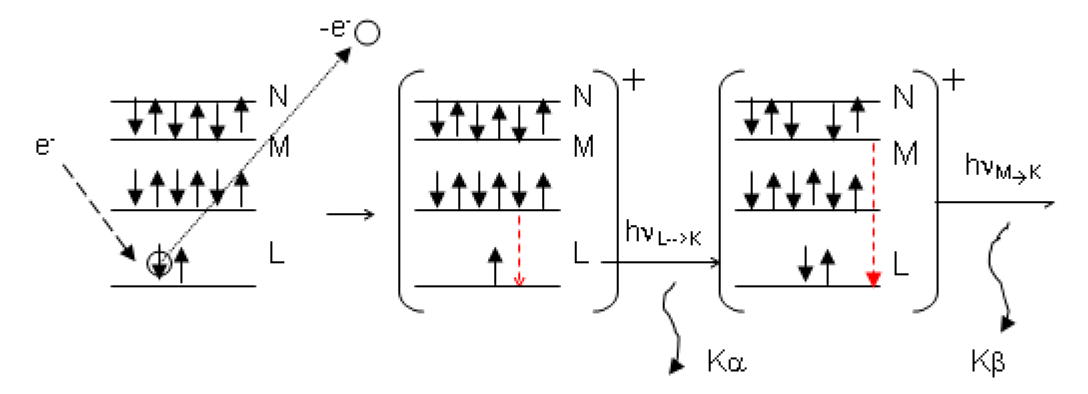


Fig. 20.20: *Esquema de las transiciones internas que dan lugar a la radiación X (Kα y Kβ) como resultado de la vacancia en la capa L generado por el haz de electrones incidentes.*

Por ejemplo, si el electrón tiene suficiente energía puede extraer un electrón de la capa K, generando un hueco. Se forma un ión, y un electrón del nivel siguiente ocupa el hueco emitiendo energía bajo la forma de radiación de alta energía $E_{L \rightarrow K}$. *En función de la naturaleza del metal Me se dice que es una radiación Me-K*α *si proviene de la transición L→M o bien Me-K*β *si proviene de la transición M→K.* Si el elemento tiene un número atómico elevado, la radiación emitida tiene longitudes de onda correspondientes a la radiación X. El nuevo hueco en el nivel L es ahora ocupado por electrones de capas más externas, hasta que al final el proceso termina por la captura de algún electrón externo. La energía de la radiación emitida depende fuertemente de la naturaleza del átomo.

b.- Difusión de radiación X. Si en lugar de producirse una colisión con un electrón interno, el electrón incidente pasa cerca del núcleo, se produce emisión continua de radiación y la misma es independiente de la naturaleza del átomo a diferencia de la anterior.
Los dos mecanismos operan en este proceso, por lo que la un espectro característico de rayos es el que se esquematiza en la Fig. 20.21,

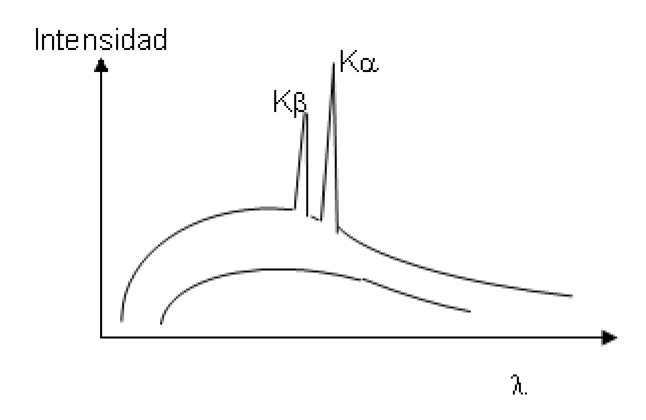


Fig. 20.21: *Espectro de la radiación X como función de la longitud de onda (u.a).*

La radiación continua es de interés para estudios analíticos. Sobre este fondo, se observan los picos característicos que se generan como consecuencia de la serie de procesos esquematizados en la Fig. 20.21. Estos picos se diferencian claramente de la radiación de fondo.

La distribución de intensidades de fondo depende de la energía de los electrones y varía con la longitud de onda. En la Fig. 20.21 se esquematiza la distribución continua de radiación, correspondiendo la inferior a energías cinéticas de los electrones menores que la superior.
Los rayos X llevan el nombre del nivel desde el cual se arranca el electrón como se describe en el proceso esquematizado en la Fig. 20.21. Debido a la estructura electrónica de los distintos niveles, los rayos X pueden designarse como Kα1, Kα2, si la transición involucra la emisión de radiación de un electrón del nivel L que ocupa el hueco generado en el nivel K. Por el contrario, si la transición involucra la transferencia de un electrón desde el nivel M al K, se habla de Kβ1, Kβ2,…, etc.
Las radiaciones que se usan con cierta frecuencia son CuKα, CoKα y CrKα. También pueden emplearse radiación Mo Kα.

Los electrones incidentes son acelerados bajo una diferencia de potencial elevada. La energía que adquieren estos electrones es cinética, dada por $E_{cin} = V.e_0$. Si se considera que esta energía debe ser empleada para arrancar un electrón del nivel K, y la longitud de onda es menor a $1x10^{-10}$ m (< 1 Å), la diferencia de potencial mínima V > 12000 voltios.

20.19.2 Determinación de la longitud de onda de la radiación

En general se emplean patrones conocidos, estudiando el patrón de interferencia y aplicando la ecuación de Bragg.
La emisión de radiación X desde un ánodo de cobre, es del tipo CuKα1, y su longitud de onda es 1,5405 Å.

20.19.3 Monocromadores

Debido a la presencia de un fondo de radiación continuo, la radiación no cumple con la condición de ser monocromática como exige la ecuación de Bragg. Para este fin se emplean Monocromadores que actúan como filtros. En general se trata de un material cuyo comportamiento frente a la absorción de radiación presenta una zona de corte entre dos líneas intensas. Así por

ejemplo, existen equipos en los pueden emplearse detectores de silicio dopado con litio, Si(Li), los cuales pueden ser sintonizados en forma selectiva para detectar solamente radiación Cu-K e ignorar virtualmente todo otro tipo de radiación. Muchos difractómetros emplean grafito pirolítico como monocromadores, ya que puede seleccionar radiación Cu-K, aunque la ventana es algo mayor que la de Si(Li) y en consecuencia puede detectar otro tipo de radiación. Otros filtros, como el de Ni, pueden atenuar la radiación Cu-K, pero permite el pasaje de cualquier otra radiación, incluyendo la radiación de fondo de regiones de mayores energía.

20.20 Técnicas de medición de la radiación difractada

A continuación se describen un grupo de técnicas para la resolución de la estructura cristalina a partir de los difractogramas de rayos X.

20.20.1 Diagramas de polvo o de Debye-Scherrer

Esta técnica es sencilla y su aplicación queda restringida a cristales de alta simetría.

La característica esencial del método consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromáticos sobre polvo finamente molido que se halla contenido en un capilar de 0,5 mm de diámetro y con pocos centímetros de altura. En ese capilar el polvo presenta partículas que ofrecen muchas caras o planos orientados al azar.

Cuando los rayos X inciden sobre la muestra, todos los planos con espaciamiento d_1, difractarán la radiación a un ángulo $2\Theta_1$ respecto de la dirección de la radiación incidente, todos los planos con espaciamiento d_2, difractarán a un ángulo $2\Theta_2$, etc.

Si en el camino de los rayos se intercala una placa fotográfica, después del revelado, se obtendrán franjas, cuya separación depende del espaciado d_1, d_2, etc. El esquema básico del experimento se muestra en la Fig. 20.22,

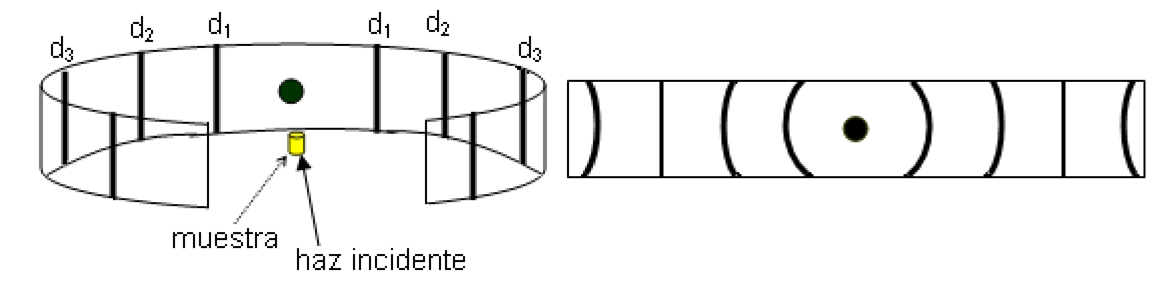


Fig. 20.22: *Disposición geométrica de la muestra y la película. Las líneas d_n corresponden a la intersección de la radiación difractada con el film. A la derecha se muestra el film extendido con las franjas observadas. La mancha en el centro corresponde a la radiación no difractada.*

La placa se coloca siguiendo una circunferencia de radio **r**. En el centro de esa circunferencia se coloca la muestra y en forma radial se hace incidir la **radiación X monocromática**. Al desarrollarse la película se observan las franjas correspondientes a la radiación difractada que cumple con la ecuación de Bragg.

El ángulo de difracción puede calcularse de la siguiente manera (Fig. 20.23). La longitud del arco **ac = x_i es la distancia entre dos franjas simétricas respecto de la mancha central.** Ahora, $x_i/2$ representa la distancia medida desde la dirección del haz incidente hasta la i-ésima franja de difracción, y sea Θ_i el ángulo extendido entre la radiación incidente y esa franja.

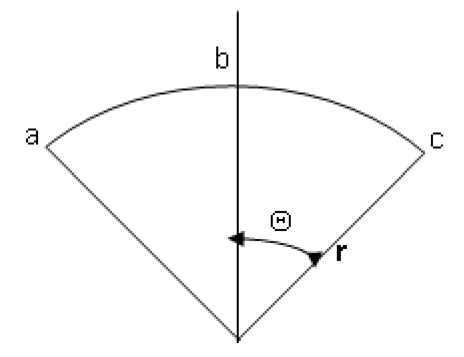


Fig. 20.23: *Esquema geométrico para el cálculo del ángulo de difracción.*

Por simple trigonometría, el elemento de arco se expresa como

$$\mathbf{r}.\Theta_i = (x_i/2)$$

Cuando $x_i/2$ sea igual a $2\pi.\mathbf{r}$, entonces $\Theta_i = 360°$. Luego, $\mathbf{r}.360/\mathbf{r}.\Theta_i = 2\pi.\mathbf{r}/(x_i/2)$, resultando $\Theta_i = (x_i/2).(360/2\pi.\mathbf{r})$. La siguiente etapa es indexar las reflexiones para evaluar los índices hkℓ. Con este valor de Θ_i se introduce en la ecuación

de Bragg, y hallan los índices de Miller (h,k,ℓ). El proceso se detallará más adelante.
La ventaja principal del método es su simplicidad. La principal desventaja es la superposición de líneas de difícil interpretación mediante ecuaciones sencillas.

20.20.2 Método del cristal rotatorio

Se parte de un monocristal. No es necesario indexar las reflexiones pues se puede realizar el estudio haciendo incidir la radiación a lo largo de alguno de los ejes de simetría del cristal.

20.20.3 Ancho de las líneas

Un cristal posee un conjunto muy numeroso de planos. Desde el punto de vista del proceso de difracción, el cristal debiera poseer una orientación correcta con respecto al haz incidente.

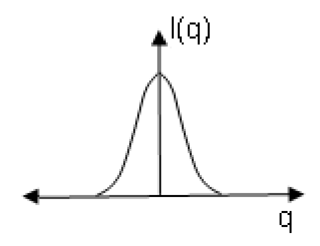


Fig. 20.24: *Esquema del ensanchamiento de la radiación del pico de la radiación difractada.*

Sin embargo, problemas de tensiones internas en la red, el tamaño finito de los átomos, y problemas de resolución del propio instrumento, determinan que el pico presente un ensanchamiento al cual también contribuye la densidad de electrónica de las partículas. Llamando I(q) a la intensidad de la radiación difractada, con $q \propto \text{sen}\ \Theta$, existe un ensanchamiento que es necesario considerar, tal como se esquematiza en la figura a la derecha (Fig. 20.24).

La teoría muestra que en el caso de cristales perfectos, el difractograma debería estar constituido por líneas (en general del tipo de la función delta de Dirac). Esta característica diferencia a un difractograma para líquidos y vidrios, donde se tiene una distribución difusa y que varía en forma continua, tal como se muestra en los esquemas adjuntos (Fig. 20.25).

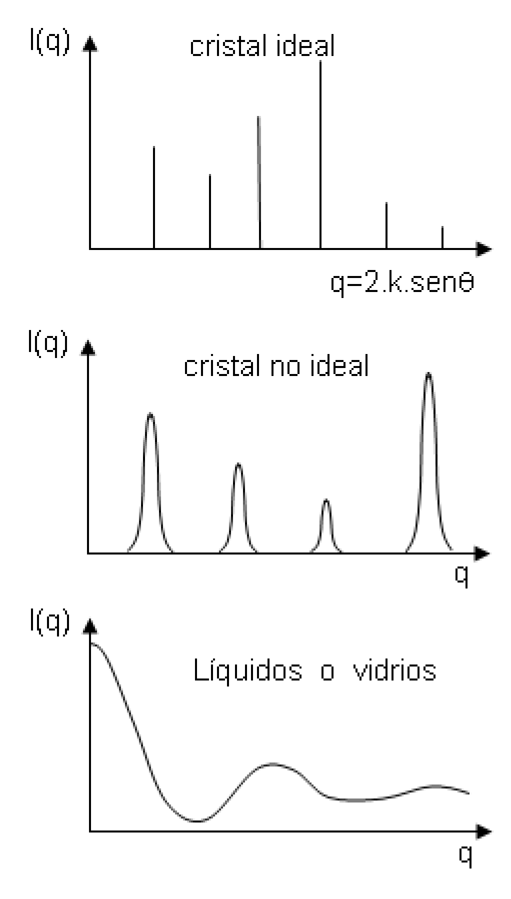


Fig. 20.25: *Esquema de difractogramas desde un cristal ideal hasta materiales no cristalinos o líquidos.*

20.21 Indexado de caras. Factor de estructura

Para proceder a la caracterización de las reflexiones en función de los índices de Miller que le dan origen (*indexación de reflexiones*), es necesario considerar que los átomos en un retículo no son puntos matemáticos, y que como consecuencia de su propia distribución de carga, la dispersión de la radiación no es la misma para átomos y/o iones. Antes de proceder a evaluar el factor de estructura, debe analizarse cómo la distribución electrónica de los átomos afecta la dispersión de los rayos X.

20.21.1 Factor atómico de dispersión de la radiación X

Los átomos no son puntos matemáticos, sino que poseen dimensiones del orden de la longitud de onda de la radiación incidente. Sus electrones están distribuidos en el volumen asociado a la partícula. El acoplamiento de estos electrones con el campo electromagnético no es uniforme. En consecuencia,

éstos no dispersan la radiación en fase. Esta diferencia de fase conduce a una interferencia parcial y a una disminución de la amplitud de la radiación dispersada por el átomo. La intensidad de la radiación dispersada depende tanto del ángulo de incidencia Θ como de la relación senΘ/λ.

Sea f_0 la función de dispersión atómica por electrón. Esta función depende de la probabilidad D(r)dr, de hallar al electrón en un casquete esférico limitado entre r y r+dr, y de la relación senΘ/λ.

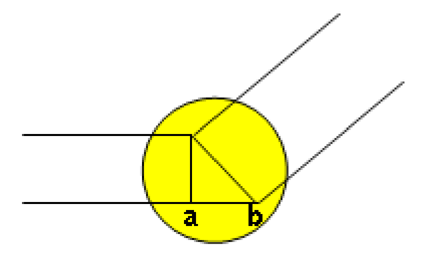


Fig. 20.26: *Desfasaje de la radiación debido a la distribución de carga en la partícula con la que interactúan los rayos X.*

El desfasaje **ab** dentro del átomo, es importante como para que el átomo actúe amortiguando la amplitud de la luz dispersada. La intensidad de la luz dispersada es función del ángulo Θ, y la misma decae según el factor senΘ/λ.

Puede demostrarse que

$$f_0 = \int D(r) \cdot \frac{sen\, kr}{kr} dr \qquad \textbf{20.25}$$

con k = 4π.senΘ/λ.

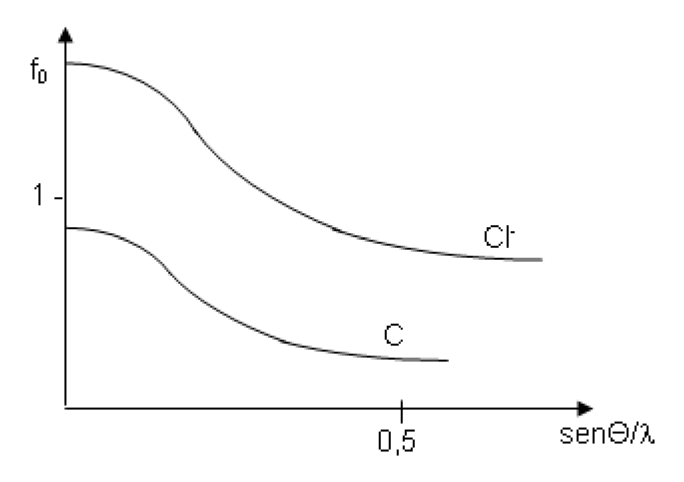


Fig. 20.27: *Representación del factor atómico f_0 en función de la relación senθ/λ.*

Si f(r, Θ) es la medida de la disminución neta de la radiación dispersada según

la dirección Θ por un elemento de volumen en el átomo limitado entre r y r+dr, con una densidad de probabilidad *D(r).dr* de hallar al electrón en esa región. El integrando de la Ec. 20.25 está dado por *D(r).f(r,Θ).dr*, que representa la contribución de ese elemento de volumen a la dispersión total. Por este motivo, otra forma de escribir la Ec. 20.25 tiene la forma

$$f_0 = \int D(r) \cdot f(r,\Theta) dr \qquad \textbf{20.26}$$

Si en el átomo existen Z electrones, la contribución neta será $Z.f_0$, pero f_0 depende del tipo de átomo. En la Fig. 20.27 se esquematizan dos situaciones para un átomo liviano como el de carbono y el anión cloruro.

20.21.2 Factor de estructura. Aplicaciones a cristales de simetría cúbica. Ausencia sistemática de índices de Miller

Un problema importante a considerar en estos estudios, se origina en cristales que contienen más de una clase de átomos repetidos en la red. En general, siempre se puede imaginar al cristal como una serie de redes simples interpenetradas, una para cada clase de átomos en el cristal. *Ahora, cada plano (hkℓ) no es ya más un plano geométrico*, sino una serie de planos intercalados, separado a la distancia para cada tipo de átomo. ***La geometría de la red regula la intensidad de la reflexión.***

Existe la manera de analizar este problema, y la función o parámetro que lo describe es llamado "*factor de estructura* F*(hkℓ)*".

Este factor F*(hkℓ) se define como la relación de la amplitud dispersada por el contenido de la celda unidad a la amplitud de la radiación dispersada por un único electrón en el centro de la celda unitaria*.

El objetivo de esta sección es hallar una expresión general para F*(hkℓ)*.

Considere un cristal de cesio metálico, que cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo. La arista de la celda unitaria es a_0.

El cristal puede describirse como un conjunto de planos c y c' (ver Figura 20.28) intercalados. Para cada plano, la diferencia de fase entre estos debe ser un múltiplo entero de 2π.

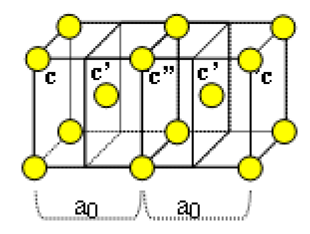


Fig. 20.28: *Esquema detallando dos celdas unitarias contiguas, siendo a_0 la arista de cada celda cúbica.*

A diferencia de lo que ocurriría en un cristal cúbico simple, donde los planos están separados en a_0, en este cristal, el átomo central pertenece a un plano paralelo a los anteriores separados a $a_0/2$. Arbitrariamente, a estos planos se les ha llamado c, c', c", c' y c. La densidad de puntos en cada plano es la misma, pero los nodos donde se ubican los átomos en la red están desplazados tal como se aprecia en dicha figura

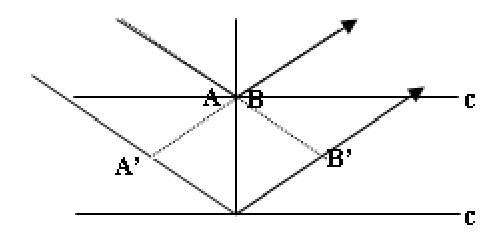


Fig. 20.29: *Descripción del origen de fases entre planos*

El haz incidente no presenta diferencia de fase ϕ en el plano AA', pero los recorridos de los rayos difractados es diferente, pues el segundo rayo debe recorrer la trayectoria A'B', y esto se traduce en que la fase de este segundo rayo sea ϕ. Luego, la diferencia de fase $\Delta\phi=\phi' - \phi$.

El vector **E** del frente de onda sobre el plano AA' al tiempo t_0 se describe mediante la ecuación $E = E_0.\text{sen}(2\pi\nu t_0 + \phi)$, al tiempo $t>t_0$, en las coordenadas de B', $E = E_0.\text{sen}(2\pi\nu t + \Delta\phi)$.

Para que exista interferencia constructiva, $\Delta\phi = 2\pi.n$, con n=0, 1, 2,… etc.

El espaciado entre los planos es a_0 a los fines del ejemplo elegido y representado en la Fig. 20.29.

La situación es distinta a la esquematizada previamente, si se considera la existencia de los planos paralelos a la distancia $a_0/2$. Los átomos en este plano son ahora capaces de contribuir a la difracción de la radiación incidente como se esquematiza en la Fig. 20.30,

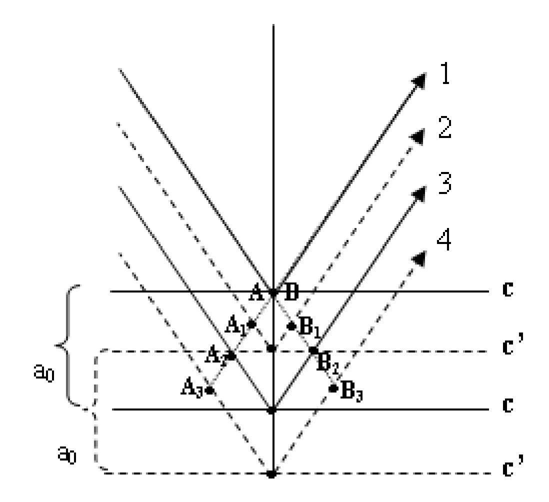


Figura 20.30: *Situación correspondiente a un cristal como el del Cs metálico.*

Los rayos 1 y 3 tendrán interferencia constructiva, siempre que la diferencia de fase cumpla con la condición $\Delta\phi = 2\pi.n$. Esta situación es similar para los rayos 2 y 4. Pero ahora, entre los pares (1 y 2), (2 y 3), etc. esta diferencia de fase será $\pi.n$. Si n = 1, todos los rayos presentarán interferencia destructiva, pero no así si n = 2. *En consecuencia, todas la difracciones a observar tendrán órdenes pares 2, 4, 6, y así sucesivamente, y la diferencia de fase será $\Delta\phi = 2\cdot(2\pi\cdot n)$. Las impares no se observarán*.

La situación es distinta en el caso de considerar un cristal de CsCl, que también cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo, tal como se esquematiza en la Fig. 20.31, donde se ha ubicado al ión Cs^+ en el centro de la celda unitaria.

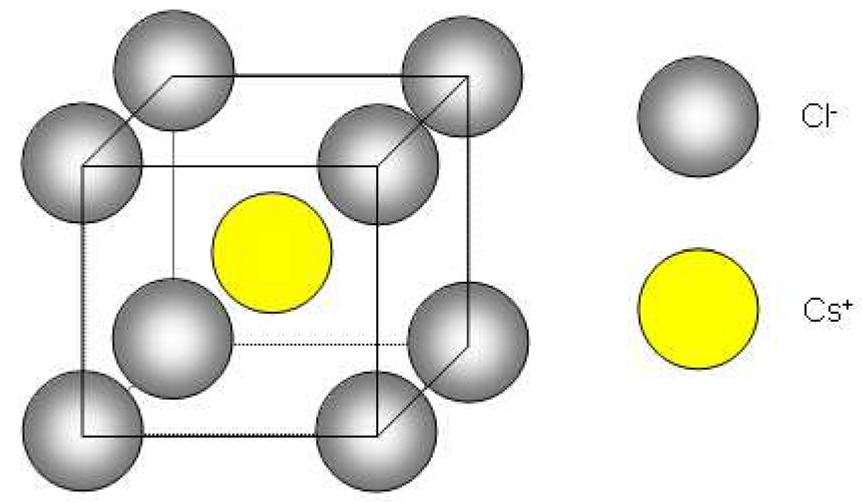


Fig. 20.31: *Celda unitaria del CsCl*

A diferencia del metal Cs, y debido a las diferencias en los factores de dispersión atómicos, f_{Cs+} y f_{Cl-} en este caso, las interferencias no serán ni totalmente constructivas ni totalmente destructivas. Esto determina patrones de intensidades distintas para las de primer orden comparadas con las de segundo orden. Así por ejemplo, las de primer orden serán débiles y las de segundo orden serán constructivas.

El factor de estructura F(k,k,ℓ) es el parámetro que permite describir este comportamiento en las intensidades y es muy importante para el proceso de indexación de los planos de un cristal. La intensidad I de la radiación difractada por planos hkℓ, define a este factor, esto es, $I_{hk\ell} = [F(k,k,\ell)]^2$.

20.21.3 Factor de estructura

El factor de estructura puede obtenerse a partir de consideraciones sencillas basadas en la óptica geométrica. El procedimiento se basa en determinar la intensidad de un rayo en un punto considerando los factores de dispersión atómicos y las diferencias de fases.

Considere que cada factor f_N puede tratarse como un vector y sea A_N el factor de fase asociado. La construcción se realiza de la forma que se esquematiza en la Fig. 20.32: el vector $\mathbf{f_1}$ se coloca horizontal y en su extremo el vector $\mathbf{f_2}$, pero que forme una un ángulo ϕ_2 respecto de $\mathbf{f_1}$ (ϕ_1 = 0). El vector que conecte la suma geométrica de intensidades descriptas en esta Figura 20.32 es el factor de estructura buscado.

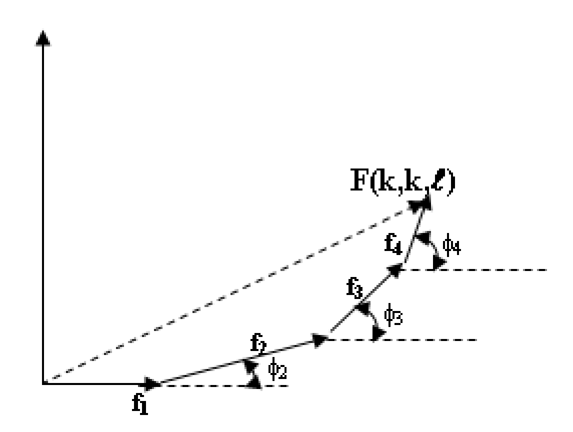


Fig. 20.32: *Construcción geométrica para el cálculo del factor de estructura según se describe en el texto.*

Las componentes del vector **F**(h,k,ℓ) son ahora

$$F_x = f_1 + f_2 \cos\phi_2 + f_3 \cos\phi_3 + ... = \sum_{k=1} f_k \cos\phi_k$$

$$F_y = f_1 + f_2 sen\phi_2 + f_3 sen\phi_3 + ... = \sum_{k=1} f_k sen\phi_k$$

Con $|F(h,k,\ell)|^2 = F_x^2 + F_y^2$

Luego, el módulo de |F(h,k,ℓ)| se obtiene de

$$|F(h,k,\ell)|^2 = \left(\sum_{k=1} f_k \cos\phi_k\right)^2 + \left(\sum_{k=1} f_k sen\phi_k\right)^2$$

Una suma, de la forma a^2+b^2 puede escribirse en notación compleja de la siguiente manera

a^2+b^2 = (a +b.i)(a-b.i), con i = √-1.

En consecuencia, es posible expresar $|F(k,k,\ell)|^2$ empleando la notación compleja;

$$|F(h,k,\ell)|^2 = \left(\sum_{k=1} f_k \cos\phi_k + i\sum_{k=1} f_k sen\phi_k\right) \times \left(\sum_{k=1} f_k \cos\phi_k - i\sum_{k=1} f_k sen\phi_k\right) \quad \textbf{20.27a}$$

$$|F(h,k,\ell)|^2 = \sum_{k=1}\left(f_k \cos\phi_k + i \cdot f_k sen\phi_k\right) \times \sum_{k=1}\left(f_k \cos\phi_k - i \cdot f_k sen\phi_k\right) \quad \textbf{20.27b}$$

Los términos entre corchetes admiten la notación exponencial de Euler, es decir

$e^{i\phi} = \cos\phi + i.sen\phi$ $\quad$ $e^{-i\phi} = \cos\phi - i.sen\,\phi$ **20.28**

Luego, la Ec. 20.27 puede reducirse a la forma

$$|F(h,k,\ell)|^2 = \sum_{k=1}\left(f_k e^{i\phi_k}\right) \times \sum_{k=1}\left(f_k e^{-i\phi_k}\right) \quad \textbf{20.29}$$

Esto implica que **F**(k,k,ℓ) es una función compleja. El módulo de **F**(k,k,ℓ) siempre es real.

Como ejemplo, sea g una función compleja expresable como (a + b.i), su compleja conjugada es g* = (a-bi), y el producto de g.g* = $|g|^2 = a^2+b^2$, que es un número real.

En consecuencia, $|\mathbf{F}(h,k,\ell)|^2$ puede evaluarse de manera similar, definiendo

$$F_x = \sum_{k=1}\left(f_k e^{i\phi_k}\right) \quad \textbf{20.30}$$

y como su conjugada F_x^*

$$F_x^* = \left|\sum_{k=1}\left(f_k e^{i\phi_k}\right)\right|^* = \sum_{k=1}\left(f_k e^{-i\phi_k}\right)$$

(Nota: la conjugada de una suma es la suma de los conjugados).

Luego

$$|F(k,k,\ell)|^2 = F_x.F_x^*$$

La Ec. 20.30 es la expresión buscada para el factor de estructura F_x.

20.21.4 Relación entre la diferencia de fase y los índices de Miller

Antes de continuar con el análisis y aplicación del factor de estructura, considere un arreglo bidimensional como el que se muestra en la Fig. 20.33, donde se esquematiza como es la distribución de planos (11) y (23) respectivamente.

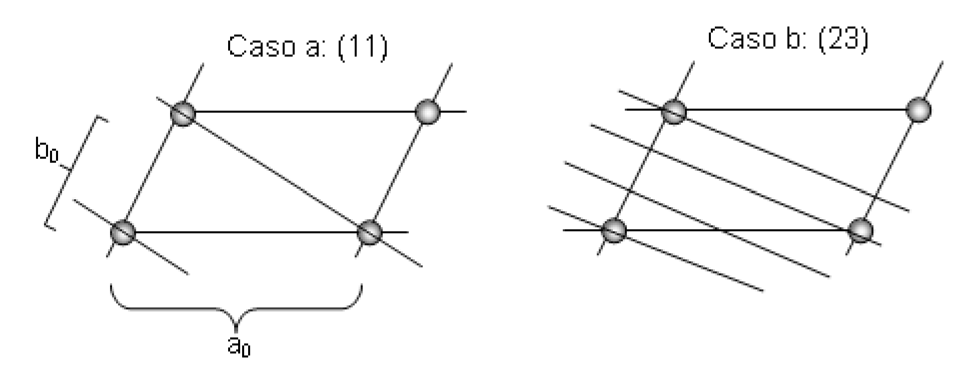


Fig. 20.33: *Arreglo bidimensional en el que se esquematiza la distribución de planos (11) y (23).*

Cualquier plano (hk) divide a la arista en h y k partes iguales. Los planos (hk) a la distancia a_0/h están asociados a difracciones con una diferencia de fase 2π.

A los efectos de analizar cómo se trabaja con la Ec. 20.30, considere el arreglo que se esquematiza en la Fig. 20.34.

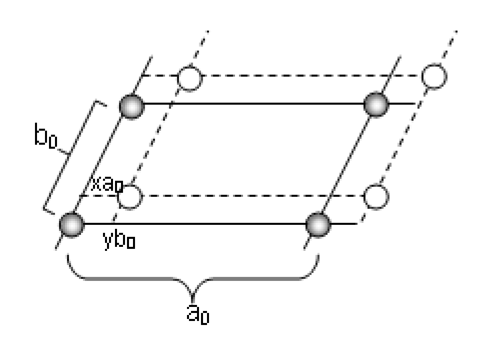


Fig. 20.34: *Esquema bidimensional de una celda unitaria con dos tipos de átomos.*

La celda unitaria contiene sus átomos en los vértices de la red. Además existen átomos de otra naturaleza en el punto $P(xa_0,yb_0)$.

El conjunto de puntos blancos (O) desplazados en xa_0 e yb_0 respecto del origen dado. La diferencia de fase con respecto al plano que pasa por el punto blanco O, en cada dirección es:

Dirección x: $\phi_a/2\pi = xa_0/(a_0/h)$ Luego $\phi_a = 2\pi.h.x$

Dirección y: $\phi_b/2\pi = yb_0/(b_0/k)$ Luego $\phi_b = 2\pi.k.y$

Si se hubiese considerado la dirección z, donde el punto blanco O tiene coordenadas $P(xa_0,yb_0,zc_0)$,

Dirección y: $\dfrac{\phi_c}{2\pi} = \dfrac{zc_0}{c_0/h}$ Luego $\phi_c = 2\pi\cdot\ell\cdot z$

Luego, la diferencia de fase con respecto al punto que pasa por el punto P, será

$$\phi_P = \phi_a + \phi_b + \phi_c = 2\pi\cdot(h.x + k.y + \ell.z) \qquad \textbf{20.31}$$

Dado que P es uno de los puntos de la celda unidad, reemplazando en la Ec. 20.30, se obtiene

$$F(h,k,\ell) = \sum_{k=1} f_k \exp[2\pi i(hx_k + ky_k + \ell z_k)] \qquad \textbf{20.32}$$

Luego,

$$|F(h,k,\ell)|^2 = \left\{\sum_{k=1} f_k \cos[2\pi(hx_k + ky_k + \ell z_k)]\right\}^2 + \left\{\sum_{k=1} f_k sen[2\pi(hx_k + ky_k + \ell z_k)]\right\}^2$$

Para un cristal de una red cúbica, la diferencia de fase de un punto con coordenadas (xa_0, ya_0, za_0) es igual y de signo opuesto que el correspondiente a un punto con coordenadas $(-xa_0, -ya_0, -za_0)$. Luego

$\sum_{k=1} f_k sen[2\pi(hx_k + ky_k + \ell z_k)] = 0$. De aquí

$$|F(h,k,\ell)| = \sum_{k=1} f_k \cos[2\pi(hx_k + ky_k + \ell z_k)] \qquad \textbf{20.33}$$

En todos los casos, la suma se extiende sobre todos los átomos contenidos en la celda unitaria. Por este motivo, la primera etapa del proceso de cálculo consiste en saber cuántos átomos están presentes en una celda unitaria. Las condiciones de simetría determinan que ciertas combinaciones de índices no

contribuyan a la intensidad de la radiación difractada, tal como se verá en la siguiente sección.

20.21.5 Ausencia sistemática de índices en un cristal de una red cúbica

Analizaremos algunos casos típicos para comprender las razones que conducen a la ausencia sistemática de índices de Miller.

Caso a: red cúbica centrada en el cuerpo

El número de átomos por celda unitaria se calcula de la siguiente manera: existen 8 átomos en los vértices compartidos por 8 celdas en cada vértice. En consecuencia, 1/8 de un átomo pertenece a la celda elegida. Por lo tanto, *los átomos en los vértices contribuyen a que en la celda unitaria en 8x1/8 = 1 átomo en total, que sumado al que se halla en el centro, deja un total de 2 átomos por celda***.**

Las coordenadas para cada átomo en una celda unitaria serán

Átomo	x	y	z
1	0	0	0
2	1/2	1/2	1/2

Luego, de la Ec. 20.33

Combinación de índices	h+k+ℓ = impar	h+k+ℓ =par
$\cos[\pi(h+k+\ell)]$	-1	1
Valor de F para un cristal cúbico tipo Cs $f_1=f_2=f$	0	2f
Valor de F para un cristal cúbico tipo CsCl $f_1 \neq f_2$	$F = f_1 - f_2$	$F = f_1 + f_2$

$$F(h,k,\ell) = f_1 \cos[2\pi(hx_1 + ky_1 + \ell z_1)] + f_2 \cos[2\pi(hx_2 + ky_2 + \ell z_2)]$$

$$F(h,k,\ell) = f_1 + f_2 \cos[\pi(h + k + \ell)]$$

Algunas combinaciones de índices no contribuyen a la intensidad del haz difractado. Por ejemplo,

✓ Cualquier haz de radiación difractado por un plano (hkℓ), donde la suma resultante de la permutación de los índices h+k+ℓ de un valor impar, o experimenta interferencia destructiva (F = 0) o interferencia parcial, dando lugar a la amortiguación de la intensidad de la radiación dispersada o de intensidad débil. A estas situaciones corresponderán las reflexiones de planos (001), (010), (100), (111) por ejemplo. En el caso de los difractogramas de cristales como el de Cs, no se observarán combinaciones de índices como las indicadas previamente.

✓ Cuando la suma de los índices –para cualquier permutación de ellos–, sea par, la interferencia será constructiva. Así, se observarán las difracciones originadas en planos (110), (101), (011), (112), (022), etc.

Caso b: red cúbica centrada las caras:

En la Fig. 20.35 se esquematiza este tipo de red. El número de átomos por celda unitaria se calcula de manera similar al caso previamente discutido. En cada vértice existe 1 átomo compartidos por 8 celdas. En consecuencia, contribuyen a la celda unitaria 1 átomo en total

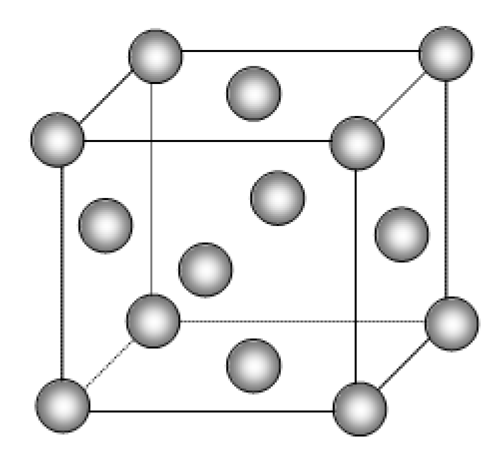


Fig. 20.35: *Distribución de átomos en una celda unitaria centrada en las caras. Hay 1 átomo en cada vértice y un átomo por cada cara.*

En cada una de las caras existe un átomo compartido por 2 celdas unitarias, y ½ de cada átomo pertenece a la celda de referencia. Como hay seis caras, el número total de átomos asciende a 6.1/2 = 3, que sumado al anterior, deja un

total de 4 átomos por celda

Las coordenadas para cada átomo en una celda unitaria serán

Átomo	x	y	z
1	0	0	0
2	1/2	1/2	0
3	1/2	0	1/2
4	0	1/2	1/2

Luego, de la Ec. 20.33

$$F(h,k,\ell) = f_1 \cos[2\pi(hx_1 + ky_1 + \ell z_1)] + f_2 \cos[2\pi(hx_2 + ky_2 + \ell z_2)] + f_3 \cos[2\pi(hx_3 + ky_3 + \ell z_3)] + f_2 \cos[2\pi(hx_3 + ky_3 + \ell z_3)]$$

Reemplazando por los valores de las coordenadas de los cuatro átomos, con el mismo factor de dispersión atómica f,

$$F(h,k,\ell) = f \cdot \{1 + \cos[2\pi(hx_2 + \ell z_2)] + \cos[2\pi(hx_3 + ky_3 + \ell z_3)] + \cos[2\pi(ky_4 + \ell z_4)]\}$$

Algunas combinaciones de índices no contribuyen a la intensidad del haz difractado.

- ✓ Para las combinaciones (h+ℓ), (h+k) y (k+ℓ) impar y el tercer índice par, F = 0
- ✓ Las combinaciones (h+k+ℓ) par o (h+k+ℓ) impar determinan que F ≠ 0

Considere el caso de un cristal (tipo AB como es el caso del NaCl) conformado por dos redes centradas en las caras, pero desplazadas en $a_0/2$ en las direcciones x, y, z. En una de las celdas se acomodan los átomos o iones de A y en la otra la correspondiente a los átomos o iones de B. Este tipo de red se esquematiza en la Fig. 20.36,

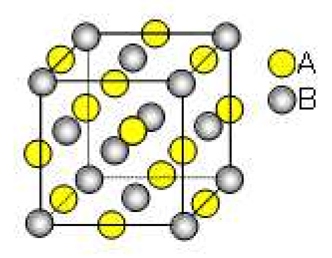


Fig. 20.36: *Distribución de las partículas para una red del tipo conocido para NaCl.*

El número de átomos de A y de B en la celda unitaria sigue siendo 4, de manera que si A es el ión cloruro y B el ión sodio, por ejemplo, se mantiene la condición neutra en la distribución de los iones en dicha celda. La elección de las coordenadas de estos cuatro átomos por cada tipo de partícula es la que se indica en la Fig. 20.37 (existen variantes que conducen al mismo resultado).

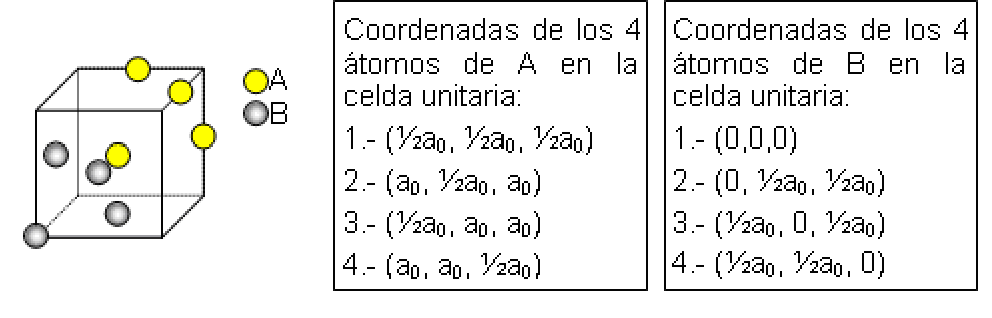


Fig. 20.37: *Asignación del número de partículas por celda unitara en una red tipo NaCl.*

Luego, x_{A1}= ½, y_{A1} = ½, z_{A1} = ½, y así sucesivamente

El factor de estructura para esta celda está dado por la siguiente expresión

$$\begin{aligned} F(h,k,\ell) = f_A\{ &\cos\left[2\pi\left(hx_{A_1} + ky_{A_1} + \ell z_{A_1}\right)\right] + \cos\left[2\pi\left(hx_{A_2} + ky_{A_2} + \ell z_{A_2}\right)\right] + \\ &\cos\left[2\pi\left(hx_{A_3} + ky_{A_3} + \ell z_{A_3}\right)\right] + \cos\left[2\pi\left(hx_{A_4} + ky_{A_4} + \ell z_{A_4}\right)\right] \} + \\ f_B\{ &\cos\left[2\pi\left(hx_{B_1} + ky_{B_1} + \ell z_{B_1}\right)\right] + \cos\left[2\pi\left(hx_{B_2} + ky_{B_2} + \ell z_{B_2}\right)\right] + \\ &\cos\left[2\pi\left(hx_{B_3} + ky_{B_3} + \ell z_{B_3}\right)\right] + \cos\left[2\pi\left(hx_{B_4} + ky_{B_4} + \ell z_{B_4}\right)\right] \} \end{aligned}$$

Esta igualdad se reduce a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} F(h,k,\ell) = f_A\{ &\cos[\pi(h+k+\ell)] + \cos\left[2\pi\left(h+\frac{1}{2}k+\ell\right)\right] + \cos\left[2\pi\left(\frac{1}{2}h+k+\ell\right)\right] + \cos\left[2\pi\left(h+k+\frac{1}{2}\ell\right)\right] \} + \\ f_B\{ &1+\cos[\pi(+k+\ell)] + \cos[\pi(h+\ell)] + \cos[\pi(h+k)] \} \end{aligned}$$

Debido a los diferentes factores de dispersión atómica de A y B, existirán difracciones intensas, débiles o destructivas. Así,

- ✓ si h, k y ℓ son todos impares,

  $F(h,k,\ell) = 4.(f_A - f_B)$ **débil**

- ✓ si h, k y ℓ son todos pares

  $F(h,k,\ell) = 4.(f_A + f_B)$ **fuerte**

- ✓ si dos índices son impares y el tercero es par

  $F(h,k,\ell) = 0$

✓ si dos índices son pares y el tercero impar,

$$F(h,k,\ell) = 0$$

Este análisis simplifica el problema asociado con la interpretación de los difractogramas.

Caso c: red cúbica simple

En este tipo de sistema no existen condiciones sobre los valores que pueden tener los índices de Miller.

20.22 Análisis de un cristal cúbico

La Ec. 20.10 define la distancia entre planos (hkℓ) y la Ec. 20.24 las condiciones para que se produzcan interferencias constructivas:

$$d_{hk\ell} = a_0/[h^2 + k^2 + \ell^2]^{1/2}$$

$$n.\lambda = 2.\ d_{hk\ell}\ \text{sen}\ \Theta \quad (n=0,1,2,...)$$

donde se ha reemplazado r por n en la Ec. 20.24, por ser esta nomenclatura de uso frecuente para indicar el orden de una difracción.

En consecuencia, los ángulos en los cuales se observarán posibles las difracciones serán

$$\text{sen}^2\ \Theta_{hk\ell} = [n.\lambda/2d_{hk\ell}]^2 = [n.\lambda/2a_0]^2.[h^2 + k^2 + \ell^2] \qquad \textbf{20.34}$$

Considere los planos (100), (110) y (111). La Ec. 20.34 permite escribir para cada uno de ellos

$$\text{sen}^2\ \Theta_{100} = [n.\lambda/2d_{100}]^2 = [n.\lambda/2]^2.1/a_0^2$$

$$\text{sen}^2\ \Theta_{110}= [n.\lambda/2d_{110}]^2 = [n.\lambda/2]^2.2/a_0^2 \qquad \textbf{20.35}$$

$$\text{sen}^2\ \Theta_{111}= [n.\lambda/2d_{111}]^2 = [n.\lambda/2]^2.3/a_0^2$$

Para un orden de difracción n = 1, si se consideran planos (hkℓ), $(h_1k_1\ell_1)$, (h_2,k_2,ℓ_2) y sus respectivos valores de $\text{sen}^2\Theta_{hk\ell}$, $\text{sen}^2\Theta_{h1k1\ell1}$ y $\text{sen}^2\Theta_{h2k2\ell2}$, entonces la relación entre ellos debe cumplir con

$$\text{sen}^2\Theta_{hk\ell} : \text{sen}^2\Theta_{h1k1\ell1} : \text{sen}^2\Theta_{h2k2\ell2} = [h^2+k^2+\ell^2]^{-1} : [h_1^2+k_1^2+\ell_1^2]^{-1} : [h_2^2+k_2^2+\ell_2^2]^{-1}$$

Dividiendo la relación por $(h^2+k^2+\ell^2)]^{-1}$ se debe cumplir

$$1 : [(h_1^2+k_1^2+\ell_1^2)/(h^2+k^2+\ell^2)]^{-1} : [(h_2^2+k_2^2+\ell_2^2)/(h^2+k^2+\ell^2)]^{-1} \qquad \textbf{20.36a}$$

Para este caso, de la Ec. 20.35

$$sen^2\Theta_{100} : sen^2\Theta_{110} : sen^2\Theta_{111} = 1 : 2 : 3 \qquad \textbf{20.36b}$$

De manera equivalente,

$$d_{100} = d_{110} = d_{111} = 1/1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3} \qquad \textbf{20.37}$$

En el siguiente diagrama se presentan las posiciones de las líneas correspondientes a tres tipos de redes cúbicas, a los efectos de observar el comportamiento las líneas en función de lo predicho sobre la base del factor de estructura.

Planos / celdas	Cúbico primitiva	Centrada en el cuerpo	Centrada en las caras
$h^2+k^2+\ell^2$	todas	$h+k+\ell$ = par	$h+k+\ell$ todas pares o impares
(100)	X		
(110)	X	X	
(111)	X		X
(200)	X	X	X
(211)	X	X	
(220)	X	X	X
(221) (300)	X		
(301)	X	X	
(311)	X		X
(222)	X	X	X
(302)	X		
(321)	X	X	

20.23 Determinación del número de Avogadro

A partir del conocimiento del volumen de la celda unitaria es posible determinar el número de Avogadro.

La densidad del sólido $\delta = M/V_m = N_0.m/V_m = m'/v$, donde V_m es el volumen molar de la sustancia, M es el peso molecular fórmula expresado en g/mol, m es la masa de la molécula, v es el volumen de la celda unitaria y m'=n.m, donde n es el número de moléculas por celda unitaria.

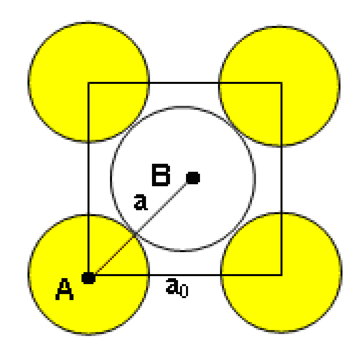


Fig. 20.38: *Evaluación del volumen de una celda unitaria en un cristal del tipo NaCl.*

Para el caso del NaCl, si la distancia interiónica es *a* (medida desde el centro de un ión al del otro), tal como se indica en la Fig. 20.38 con una de las caras de un cristal centrado en las caras para un caso general AB, el volumen de la celda unitaria en términos de esta distancia será $v = a_0^3 = 8a^3$.
Como existen 4 moléculas AB, m' = 4.m. La densidad de la celda unitaria debe ser igual a la macroscópica, y con esta consideración, $No = V/2a^3$.

Para el caso de metales se verifica que N_o=k'.V/*d*, donde *d* es la distancia entre átomos vecinos y k' es un parámetro que depende del tipo de red cristalina.

La constante k' puede calcularse de la siguiente manera para distintos tipos de redes cristalinas. El "volumen por átomo" v' es el volumen accesible por átomo en la red, v'=V/N_o y puede calcularse a partir de la relación que existe entre el número n de átomos en la celda unitaria y la distancia *d* entre los átomos. Así, $v' = a_0^3/n = d^3/k'$.

Las situaciones posibles son para el caso de una red cúbica:

- ✓ ***Red simple o primitiva***. En este caso, *d* = a_0. En este tipo de red, n = 1. Luego k' = 1
- ✓ ***Red cúbica centrada en el cuerpo***. En este caso, d = $\sqrt{3}.a_0/2$. Como n = 2 se obtiene para $v' = 4.d^3/3.\sqrt{3}$ y por comparación k' = $3.\sqrt{3} / 4$.
- ✓ ***Red cúbica centrada en las caras***. En este caso, d = $\sqrt{2}.a_0/2$. Como existen 4 átomos por celda unitaria, k' = $\sqrt{2}$.

En la Tabla 20.8 se listan valores del número de Avogradro, N_0, evaluados a partir de estudios de difracción de rayos X en sales y en metales.

Tabla 20.8: *Número de Avogadro evaluado a partir de la difracción de rayos X*

A.- Sales ($N_0=V/2a_0$)

cristal	$\delta_{20℃}$/g.cm^{-3}	$V_{m.}$cm^3.mol^{-1}	a_0/10^{-8}cm	10^{23}N_o/mol^{-1}	cristal	$\delta_{20℃}$/g.cm^{-3}	$V_{m.}$cm^3.mol^{-1}	a_0/10^{-8}cm	10^{23}N_0/mol^{-1}
LiF	2,640	9,828	2,009	6,064	**LiBr**	3,464	25,08	2,745	6,058
LiCl	2,068	20,50	2,572	6,027	**LiI**	4,061	32,96	3,002	6,092

B.- Metales. Red centrada en las caras

Metal	$\delta_{25℃}$/g.cm^{-3}	$V_{m.}$cm^3.mol^{-1}	a_0/10^{-8}cm	10^{23}N_o/mol^{-1}	cristal	$\delta_{20℃}$/g.cm^{-3}	V_m cm^{3}mol^{-1}	a_0/10^{-8}cm	10^{23}N_0/mol^{-1}
Al	2,698	9,996	2,864	6,017	**Ag**	10,489	10,285	2,889	6,026
Ni	8,901	6,594	2,889	6,024	**Au**	19,290	10.223	2,884	6,029

C.- Metales. Red centrada en el cuerpo

Metal	$\delta_{25℃}$/g.cm^{-3}	$V_{m.}$cm^3.mol^{-1}	a_0/10^{-8}cm	10^{23}N_o/mol^{-1}	cristal	$\delta_{20℃}$/g.cm^{-3}	V_m cm^{3}mol^{-1}	a_0/10^{-8}cm	10^{23}N_0/mol^{-1}
α-Fe	7,865	7,0998	2,486	6,029	**W**	19,23	9,5684	2,741	6,032
Mo	10,2	9,41	2,725	6,040					

Las diferencias observadas se deben a la existencia de imperfecciones en la red. A partir de medidas realizadas sobre calcita y diamante, libres de estos defectos, se obtiene el valor N_0 = 6,024 x 10^{23} partículas/mol.

20.24 Clasificación de los tipos de sólidos

En las secciones previas se presentó el problema del análisis de la estructura de los sólidos, sin prestar demasiada atención a la forma en que éstos se pueden clasificar.

Aunque no existe una única forma de clasificar a los sólidos, una muy sencilla y de carácter empírico se basa en considerar el tipo de enlace que existe entre las partículas que lo constituyen. Así, pueden distinguirse cuatro categorías de sólidos:

- ✓ ***Metales*** (Cu, Au, Ag, Pb, etc)
- ✓ ***Cristales iónicos*** (KCl, NaCl, etc)
- ✓ ***Cristales de Van der Waals*** (en general moléculas orgánicas neutras como benceno)
- ✓ ***Cristales covalentes*** (diamante, grafito, etc)

La diferencia que distingue al último grupo de los anteriores, radica en que el enlace entre las partículas es covalente (como el observado en las moléculas individuales), y por lo tanto fuertemente direccional, mientras que en otros tipos de sólidos las interacciones se extienden en todas las direcciones (caso de las interacciones electrostáticas, o las fuerzas de van der Waals, por ejemplo).

20.25 Tipos de empaquetamientos en un sólido

En las siguientes secciones se describirán distintos tipos de empaquetamientos.

20.25.1 Metales cristalinos

Muchas de las propiedades de un metal pueden describirse considerando que los electrones más externos de los átomos presentan cierta movilidad en el cristal y que la mejor forma de interpretar este hecho es trabajar sobre la idea que éstos pueden acomodarse en estados electrónicos comunes a todas las partículas en la red conformando bandas de conducción asociadas con estados electrónicos metálicos extendidos sobre todo un retículo de iones positivos ocupando las posiciones que le corresponden en cada tipo de red. Por simplicidad se continuará hablando de átomos.

La distribución de los átomos en la red está condicionada por factores energéticos. Cualquiera sea la forma de acomodarse, la energía que alcance el arreglo debe ser mínima. Las diferencias de energías entre distintos tipos de redes, evaluadas por ejemplo a partir de cambios de fase de una misma sustancia que implican arreglos en estas distribuciones (ejemplo, de azufre rómbico a monoclínico a la temperatura de transición), suele ser del orden de 1-2 kJ/mol.

La energía potencial de un par de partículas depende de la distancia de separación. Existe un mínimo en esta energía para una determinada distancia de separación. Si una tercera partícula se acomoda en el entorno de las otras dos, la energía tiende a disminuir más, y la máxima estabilidad se alcanza cuando una partícula dada está rodeada por el máximo número posible de partículas, y esto posible para lo que se denomina la máxima densidad de empaquetamiento. Si todas las partículas tienen el mismo tamaño, el problema a resolver es cómo empaquetar el máximo número de ellas en una cierta región del espacio.

Hay dos maneras de empaquetar partículas "esféricas" del mismo tamaño. Considere la situación de acomodar alrededor una partícula dada el máximo número de otras de dimensiones idénticas, todas ellas en un plano, tal como se esquematiza en la Fig. 20.39a.

El átomo A está en la capa rodeado de 6 partículas idénticas en contacto directo. Una segunda capa de átomos puede acomodarse sobre la primera, pero ubicándose sobre los huecos que quedan entre partículas sobre la primera capa, tal como se esquematiza en la Fig. 20.39b. Llamemos a la primer capa M y a la segunda N. Si se repite la distribución de capas, se hablará de empaquetamiento MNMNMN…MN. Si una tercera capa P se agrega sobre la segunda pero que no repite la primera M, se obtiene un empaquetamiento del tipo MNPMNP…….MNP.

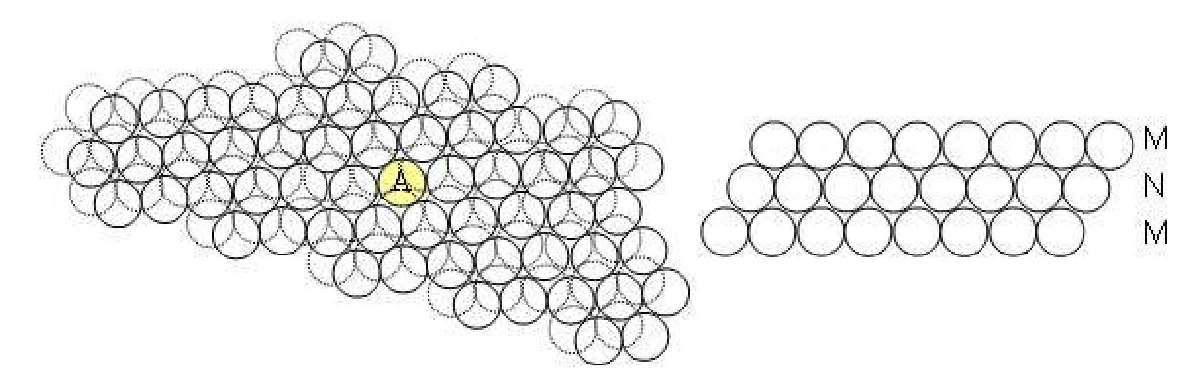


Fig. 20.39a: Arreglo de 6 partículas alrededor de una dada en el plano.

Fig. 20.39b: Disposición de una segunda capa de partículas en un empaquetamiento MNM

Estas disposiciones son frecuentes en metales y en cristales del tipo de van der Waals o moleculares constituidos por moléculas de simetría esférica como metano, HCl, o gases nobles, etc.

La distribución espacial de estos patrones generan las redes con empaquetamiento máximo (ccp = cubic close-packed o cubic close-packing) o cúbico centrada en las caras (fcp = fase cubic-packed) es característica del patrón MNMNMN, y para la estructura hexagonal de empaquetamiento denso (hcp = hexagonal cubic-packed o hexagonal closest-packing) el patrón es MNPMNP…. En cada caso, la molécula A de la Fig. 20.39 está en contacto directo con 12 vecinas, seis en el mismo plano, tres de la capa inmediata superior y 3 de la inmediata inferior. En la Fig. 29.40 se presenta una distribución espacial de las capas que dan lugar a un empaquetamiento.

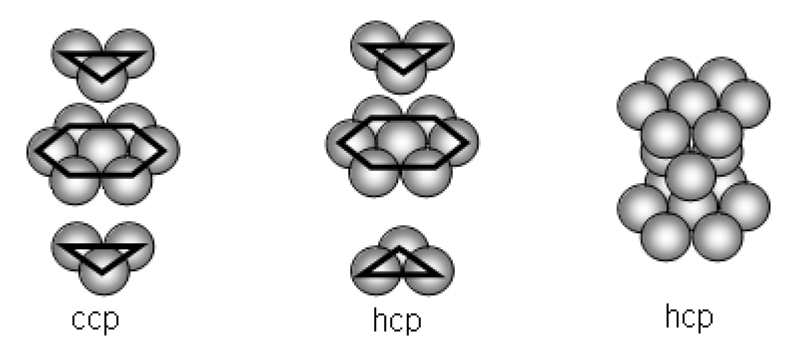


Fig. 20.40: *Tipos de redes con empaquetamiento máximo.*

En el caso de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc = body centered cubic)

En la Tabla 20.9 se presentan algunas de las características centrales de la estructura cristalina de algunos metales, incluyendo la distancia entre átomos vecinos d.

Tabla 20.9: *Características cristalinas de redes de metales y compuestos simples*

Elemento	Estructura	$\delta_{30°C}$/g.cm-3	a0/Å	Volumen atómico cm.mol^{-1}	d/Å
Al	fcp	2,70	4,04	9,99	2,86
Ar	fcp	…	5,43 (20°C)	---	3,83
Ba	bcc	3,5	5,01	39	4,34

20.25.2 Cristales iónicos

El caso del NaCl discutido previamente es un ejemplo típico de este tipo de cristales. Las partículas cargadas están distribuidas de manera tal en el retículo que favorece al máximo la contribución de las interacciones electrostáticas.
La estructura que se favorece siempre es aquélla que hace máximo la coordinación manteniendo el carácter neutro del arreglo.

20.25.3 Relación de radios (regla de Pauling) y tipo de coordinación esperable en un retículo constituido por iones

L. Pauling propuso una serie de reglas sencillas para caracterizar cuál es la coordinación esperable para cristales iónicos admitiendo que (1) los iones son esferas duras (2) están en contacto íntimo. Si r_p y r_g son los radios menor (**p**equeño) y mayor (**g**rande) de los iones respectivamente presentes en la red, entonces el cociente r_p/r_g puede emplearse para admitir el tipo de coordinación existente entre las partículas. Así

Coordinación 4:4, se observa si $r_p/r_g < 0{,}414$ (ejemplo, ZnS, wurtzita)

Coordinación 6:6, se observa si $0{,}414 < r_p/r_g < 0{,}732$ (ejemplo, NaCl, KCl)

Coordinación mayor 8:8, se observa cuando $r_p/r_g > 0{,}732$ (ejemplo, CsCl).

Estas condiciones se pueden probar sobre consideraciones geométricas sencillas Las relaciones numéricas indicadas en las reglas de Pauling corresponden a $(1-\sqrt{2}) = 0{,}414$ y $(1-\sqrt{3}) = 0{,}732$.

Como todas las reglas, no son absolutas y existen muchas excepciones a la

misma. Sin embargo son de utilidad para orientar el análisis. En general, tienden a cumplirse si los iones tienen valencias diferentes. Las excepciones están relacionadas con el no cumplimiento de las condiciones 1 y/ó 2 señaladas previamente.

20.25.4 Energía Reticular. Constante de Madelung

La energía reticular puede definirse como la diferencia de energía potencial que acompaña al proceso de transferir los iones en la red a la fase gaseosa,

$$MX(s) \longrightarrow M^{z+}(g) + X^{z-}(g) \qquad \Delta H_{ret}$$

Cada ión en la red experimenta interacciones culómbicas con todos los iones presentes, y como las fuerzas de Coulomb son de largo alcance (centenas de radios iónicos), en el cálculo de estas interacciones electrostáticas a la energía potencial deben incluirse un número muy grande de contribuciones del tipo $z_k.e_0^2/r_k$, donde r_k es la distancia medida desde un ion en particular y z_ke_0 es la carga del k-ésimo ión.

Considere un arreglo de iones positivos y negativos sobre una línea separados a la distancia equidistante *d* (Fig. 20.41).

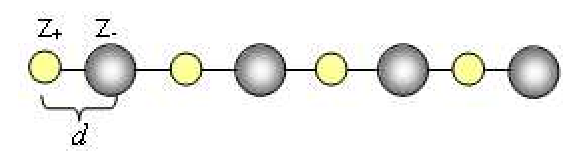


Fig. 20.41: *Disposición de iones en un arreglo sencillo para ejemplificar el cálculo de la constante de Madelung.*

Como la energía potencial es $\phi = -\frac{z_+ z_- e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$ para un par de cargas opuestas, resulta que la contribución correspondiente al arreglo que se esquematiza en la Fig. 20.41 es (llamando $z = z_+ = |z_-|$ y $d = r_c + r_a$:

$$\phi = \frac{z^2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{d} + \frac{1}{2d} - \frac{1}{3d} + \frac{1}{4d}...\right) = -\frac{z^2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4}...\right) = -\frac{z^2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\ln 2 < 0$$

(Recordar que ln 2 = 1-1/2+1/3-1/4…). Multiplicando por el número total de pares de iones por mol $2N_0$ que interactúan:

$$\phi = -\frac{z^2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 d} 2.N_0 \ln 2 < 0$$

La energía de interacción ϕ es atractiva y contribuye a la estabilidad del cristal.

En la situación de una distribución espacial, es necesario considerar el factor geométrico propio de la red. El análisis de este problema, conduce a la introducción de un parámetro geométrico llamado constante de Madelung (A), y la ecuación para la contribución a la energía potencial resultante de las interacciones electrostáticas es ahora para cristales iónicos con iones de distinta carga,

$$\phi = -A \frac{|z_\oplus z_\ominus| e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \qquad \textbf{20.38}$$

Los valores de A para distintos tipos de redes se listan en la Tabla 10.

Tabla 20.10: *Constantes de Madelung*

Sustancia	CsCl	CaF_2	NaCl	TiO_2 (r)	Wurtzita
A	1,763	2,519	1,748	2,408	1,641

La contribución repulsiva al potencial ϕ_r puede obtenerse considerando que un potencial del tipo

$$\phi_r = N_0.C'.\exp(d/d^*)$$

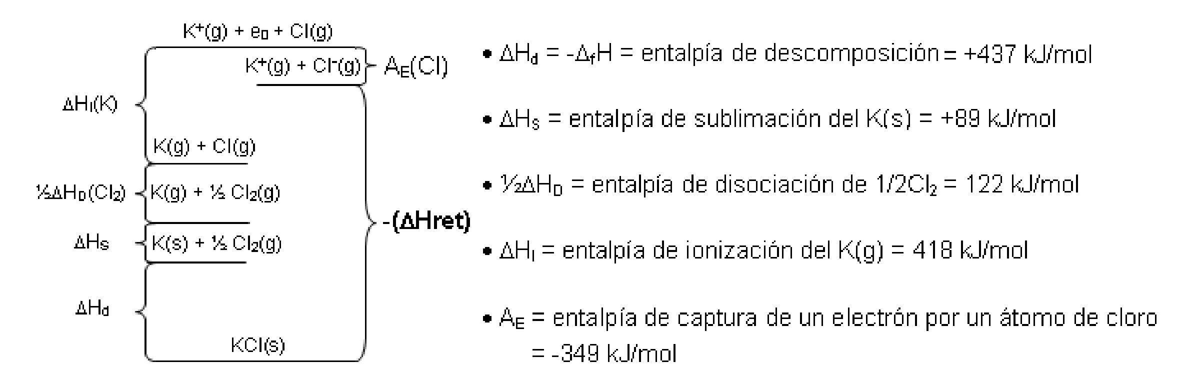
C' es una constante a determinar y d* un parámetro con unidades de longitud que mide como la energía de repulsión decae con la distancia entre partículas. Como la suma E = ϕ + ϕ_r debe ser mínima, puede demostrarse de manera sencilla que

$$E_{mín} = -A.N_0 |z_\oplus z_\ominus| e_0^2 \frac{1 - d/d^*}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Born-Mayer, y es una medida aproximada de la energía reticular, siempre que se desprecien la dependencia de la energía interna con la temperatura.

20.25.5 Entalpía reticular (ΔH_{ret}). Ciclo de Born-Haber

El aumento de entalpía que acompaña al proceso de transferir 1 mol de iones de la red a la fase gaseosa, puede calcularse empleando un ciclo de Born-Haber. En el caso de KCl(s) como ejemplo de MX(s), el ciclo adopta la forma



La entalpía reticular ΔH_{ret} = 437 + 89 122 + 418 - 349 = 717 kJ/mol. Esta información es válida a 298 K y atm.

Valores de energías reticulares para distintos tipos de cristales iónicos se listan a continuación.

Sustancia	NaF	NaBr	MgO	MgS
$\Delta H_{ret}/kJ.mol^{-1}$	787	751	3850	3406

20.25.6 Cristales moleculares o de Van der Waals

En este tipo de cristales, el empaquetamiento está conformado por moléculas similares a las observadas en fase gaseosa, pero las fuerzas que determinan la distribución dependen del hecho que estas moléculas no presentan simetría esférica, como es el caso del CH_4 o Ar. Las distancias intermoleculares son similares en la fase sólida y gaseosa (en el I_2(g) la distancia I-I es 2,65 Å mientras que en fase sólida 2,70 Å). Las orientaciones de las moléculas tienden a minimizar la energía potencial, buscando acomodarse a un empaquetamiento compacto, tanto como lo permita la geometría de la molécula. La formación de enlaces hidrógeno en muchos casos, juega un papel muy importante, pero la disposición geométrica del enlace (lineal en fase gaseosa), depende de la energía reticular del sólido.

20.25.7 Cristales covalentes

La diferencia fundamental radica en la formación de verdaderos enlaces moleculares entre los átomos en la red.

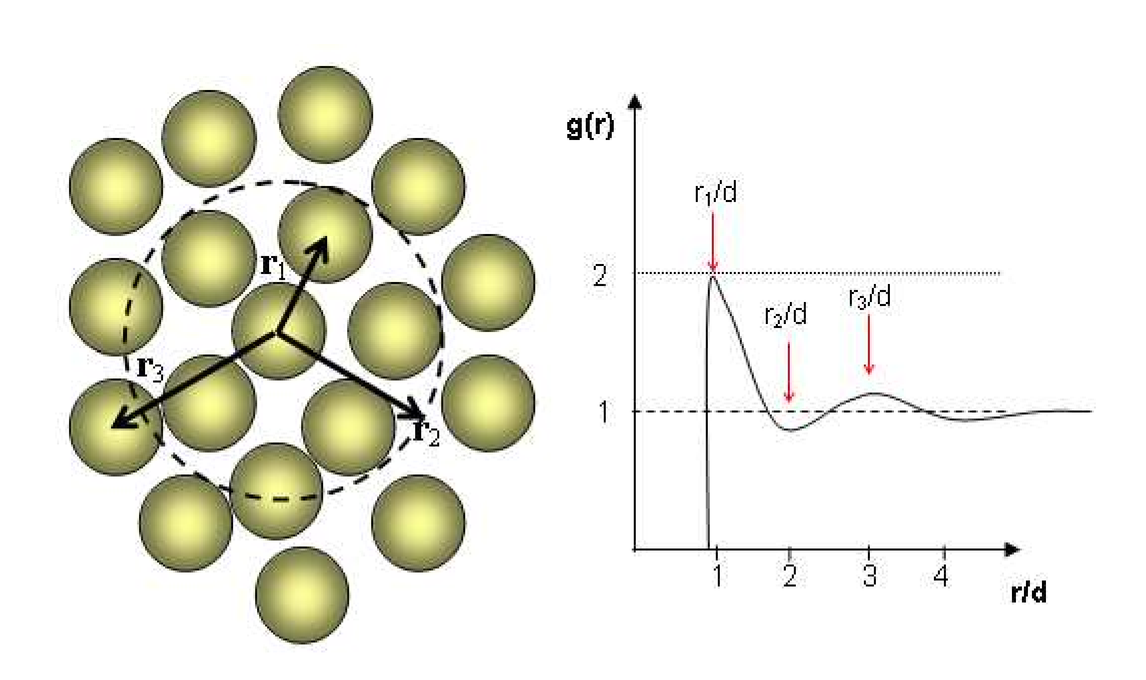
Los cristales de los elementos del grupo IV tienen tendencia a formar este tipo de cristales, entre los cuales se encuentran el diamante, el grafito y el grafeno como variedades alotrópicas del carbono. En el caso del diamante, los átomos se ubican manteniendo una coordinación tetraédrica alrededor de cada átomo, y el carácter direccional del enlace lo diferencia de los otros tipos de cristales analizados previamente. El grafeno por su parte consta de una capa de átomos de carbono enlazados covalentemente formando celdas hexagonales (de manera similar al grafito) como en los hidrocarburos poliaromáticos donde los hexágonos extendidos en dos dimensiones, pero cuyo espesor es de las dimensiones de un átomo (monocapa). El grafeno es muy liviano, más duro que el acero y similar a la del diamante y una capa de 1 m^2 tiene una masa de aproximadamente 0,80 mg. El grafito por su parte puede visualizarse como capas de grafeno apiladas, conductor de la corriente eléctrica y por la disposición de las capas es fácilmente exfoliable. Es conocido su empleo como moderador del flujo de neutrones en reactores nucleares.

Otros ejemplos del grupo IV son el silicio, fósforo rojo, nitruro de boro, etc.

Mientras que en los casos previamente estudiados, el empaquetamiento es tal que el sistema busca que cada átomo esté rodeado del mayor número de partículas, en los cristales covalentes, el empaquetamiento resulta de la formación del mayor número de enlaces covalentes entre los átomos (4 por ejemplo en el diamante o silicio).

CAPÍTULO 21

ELEMENTOS DE ESTRUCTURA DE LÍQUIDOS



Capítulo 21

El estado líquido. Estructura de líquidos

21.1 Introducción

En el estado gaseoso, las fuerzas intermoleculares existentes entre las moléculas y descriptas normalmente por un potencial de interacción $\phi(r)$ del tipo de Lennard-Jones $\phi(r) = -A/r^6 + B/r^m$, con m = 9 ó 12, son menores que la energía térmica kT. Esto determina las propiedades macroscópicas de los gases que carecen de una forma y un volumen propio, por lo que la energía de cohesión es menor que la térmica. En los sólidos, la situación es opuesta, y el potencial de interacción mucho mayor que kT y por lo tanto, el sistema presenta tanto forma como volumen propio (mayor energía de cohesión frente a la térmica). La existencia de una estructura regular en el estado sólido que se extiende en todas las direcciones del espacio es una de las características fundamentales que determinan las propiedades de los sólidos como se ha visto en el capítulo previo.

En el estado líquido, la situación es intermedia a la observada en sólidos y en gases, pero las fuerzas de interacción y el movimiento térmico operan de tal manera que les permite a los líquidos tener un volumen pero no forma propia.

En un equilibrio entre un líquido y su vapor, a temperaturas inferiores a la crítica, es posible observar una interfase de separación, pero es una respuesta asociada con las diferentes densidades en estas fases**.** *Sin embargo, es posible pasar del estado gaseoso al líquido sin observar en ningún momento la formación de una interfase o superficie libre entre ellas.* Esta observación experimental es la base del *principio de continuidad de los estados* ya tratado en el capítulo de gases reales. Si se parte de la sustancia por debajo de su temperatura crítica, en condiciones donde la energía de cohesión es mucho menor que la térmica, y a volumen constante se calienta hasta una temperatura y presión superior a la crítica y luego se lo enfría a presión constante, se puede ingresar a la región donde la sustancia es líquida sin que se observe en ningún momento la separación de fases. Esto significa que existe en ese proceso un cambio continuo del peso relativo de las fuerzas de cohesión frente a la

térmica, y éste no se debe a ningún cambio significativo en la naturaleza de estas fuerzas sino en la densidad de las interacciones.

21.2 Energía de cohesión. Presión interna

El incremento de volumen de un líquido a temperatura constante requiere energía. Esta energía que se entrega desde el exterior se almacena en el sistema como energía potencial, ya que no existe cambio en la energía de movimientos moleculares (a T constante). El parámetro termodinámico que describe cual es la magnitud del cambio en la energía interna U por unidad de incremento de volumen, $(\partial U/\partial V)_T$ que es la presión interna (debido a que el cociente de energía/volumen tiene unidades de presión).

Si no existiesen fuerzas intermoleculares, no debería esperarse ningún cambio en la energía interna frente a una expansión a temperatura.

Una forma de estimar la magnitud de esta contribución es a partir de la energía requerida para transferir completamente un mol de un líquido cuyo volumen molar es V_{mL} a la fase gaseosa ($\Delta_v U_m$), y evaluar el cociente $\Delta_v U_m/V_{mL}$. A este cociente suele denominárselo densidad de energía de cohesión D_{ec}. En general, este parámetro varía de un líquido a otro, pero su valor se encuentra entre 1000-5000 atm en un número relativamente elevado de sustancias. Esta magnitud a la misma temperatura y presión (de vapor) en la que coexisten en equilibrio las fases líquida y gaseosa a temperatura ambiente, es superior a 10^5 mayor que la correspondiente a la fase gaseosa, aunque este valor depende de la temperatura y presión. En general, en fase gaseosa a temperatura ambiente, la presión interna es del orden o menor a 0,01 atm y en un líquido se halla entre 10^3 y $5{\cdot}10^3$ atm.

Una manera de comparar el cambio en el orden de magnitud del peso de las fuerzas de atracción al pasar de la fase líquida a la vapor puede obtenerse empleando en forma cualitativa el modelo de gas de van der Waals, donde a/V_m^2 es la medida de esta presión interna. Así, al transferir 1 mol de líquido cuyo volumen es V_{mL} a la fase gaseosa cuyo volumen es V_{mG}, determina un cambio del orden de $(a/V_{mL})^2/(a/V_{mG})^2$, de manera equivalente $(\delta_L/\delta_V)^2$. A la temperatura de ebullición normal, $V_{mL} \approx 0{,}1$ L/mol y el volumen del vapor es del

orden de 24 L/mol. De aquí la relación entre las densidades de las interacciones en la fase líquida a la gaseosa es $(24/0.1)^2 \approx 6x10^4$. A temperaturas inferiores, donde la presión es menor a 1 atm esta relación crece de manera considerable. Este punto se discutió detalladamente en el capítulo de gases reales.

Las relaciones termodinámicas permiten evaluar cuantitativamente el término $(\partial U/\partial V)_T$. Así, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{\alpha}{\beta} - p$, con α = coeficiente de expansión cúbico y β es el coeficiente de compresibilidad isotérmico. Como para los líquidos a 1 atmósfera de presión, $\alpha \approx 10^{-4}$ K^{-1}, y $\beta \approx 10^{-5}$ atm^{-1}, se verifica que $T.\alpha/\beta >> 1$, de donde resulta $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \approx T\frac{\alpha}{\beta} \approx 10 \cdot T$. A temperatura ambiente, T = 300 K, debe esperarse valores del orden $(\partial U/\partial V)_T \approx 3000$ atm a la presión de trabajo de 1 atm.

Algunos valores de presión interna de líquidos se presenta en la Tabla 21.1,

Tabla 21.1: *Presiones internas en atm medidas a 25°C y 1 atm de presión*

Sustancia	Éter dietílico	n-C_7H_{16}	n-C_8H_{18}	CCl_4	benceno	Hg	H_2O
$(\partial U/\partial V)_T$/atm	2370	2510	2970	3310	3640	13200	20000

Sin embargo, $(\partial U/\partial V)_T$ es función de la presión de trabajo. En la Tabla 21.2 se listan valores de esta propiedad a distintas presiones y diferentes presiones aplicadas sobre la fase líquida.

TABLA 21.2: *Dependencia de la presión interna con la presión aplicada externamente sobre la fase líquida de éter dietílico a 25°C.*

P/atm	200	800	2000	5300	7260	9200	11000
$(\partial U/\partial V)_T$/atm	2790	2840	2530	3030	40	-1590	-4380

El aumento de la presión incrementa la densidad del líquido y favorece las interacciones, pero si ésta se incrementa a valores tales que las repulsiones se vuelven más importantes a distancias muy cortas, entonces el efecto se vuelve opuesto y el parámetro $(\partial U/\partial V)_T$ se vuelve negativo.

La existencia de estas fuerzas de cohesión en la fase líquida a presiones bajas o moderadas, determina la existencia de fenómenos superficiales (tensión o energía libre superficial) y en consecuencia, se vuelven importantes en la descripción de otros fenómenos como la adsorción. Estos aspectos no serán analizados en este texto.

21.3 Elementos de estructura de líquidos

Al intentar describir las propiedades de líquidos sobre la base de las fuerzas de interacción, es sencillo imaginarse que éstos son sistemas que poseen ciertas características estructurales residuales de los sólidos, al menos en el primer entorno de cada partícula en el líquido y otras propias de los gases cuando la distancia entre las moléculas es de varios diámetros moleculares.

Ya se ha estudiado que en los gases existe una función de distribución de energías moleculares, pero esto no es atributo de esta fase, por lo que es posible definir funciones que describen cómo las energías moleculares se distribuyen entre las moléculas en fase sólida (energía de vibración de los átomos en los retículos) y en la fase líquida.

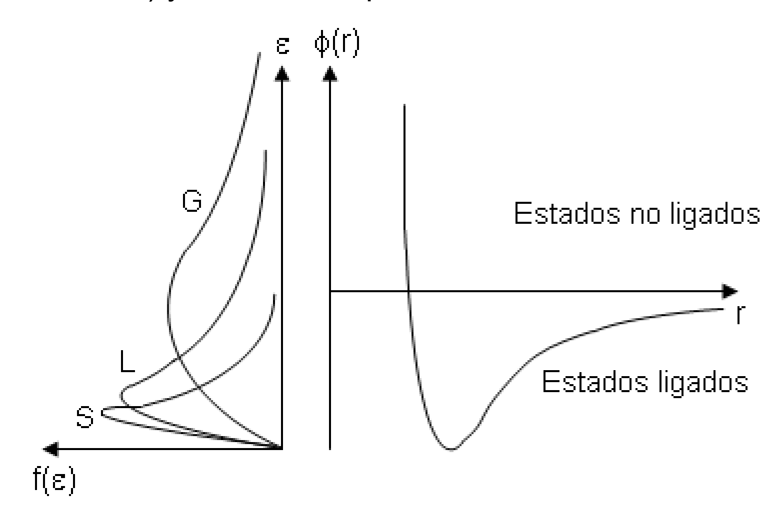


Fig. 21.1: *Esquema de las condiciones correspondientes a estados ligados (ϕ<0) y estados no ligados (ϕ>0).*

En la Fig. 21.1 se esquematiza de manera muy cualitativa como pesan las fuerzas de interacción frente a la energía térmica, descripta sobre la base las funciones de distribución de sólidos (S), líquidos (L) y gases (G). En el caso de sólidos, no existen moléculas fuera de la región donde las fuerzas atractivas no

juegan ningún papel significativo (estados no ligados).
En efecto, para sólidos las energías de cohesión son muy importantes (en general, la presión interna es mayor a 15000 atm para la mayoría de los metales).
En el caso de los gases, sólo una fracción pequeña del conjunto contribuye a la presión interna, pero la gran mayoría posee energías de movimiento que determinan que la energía térmica sea el factor dominante en las propiedades de un gas.

Sin embargo, la situación en un líquido es intermedia, una fracción de ellas contribuye de manera significativa a las fuerzas de cohesión como se observa en un sólido (*se habla de interacciones que determinan una estructura de corto alcance, en general de 1 ó 2 diámetros moleculares*) y otra fracción muestra comportamiento similar a la observada en gases (*se habla de estructura de largo alcance, de carácter no definido*).

En el entorno de una molécula en la fase líquida existirá un cierto orden determinado por las interacciones. Las distancias son comparables a las observadas en la fase sólida, pero el ordenamiento se aparta del existente en una red. El movimiento térmico compite contra la tendencia al ordenamiento regular de los sólidos. A medida que la distancia a la molécula de referencia se incrementa (dos o tres diámetros moleculares), la distribución tiende a una distribución caótica, sin un orden definido, propio de lo que se observa en la fase gaseosa, pero en condiciones de densidades unas 100 veces mayor.

21.4 Concepto de función de distribución radial g(r)

Una de las características distintivas de los espectros de difracción de rayos X en sólidos y líquidos se ha mostrado en la Fig. 21.2. En lugar de líneas definidas, se obtienen bandas difusas en posiciones aproximadas a las correspondientes a las que debieran observarse en el sólido en un experimento de difracción de polvos tal como se discutiera en el capítulo 20.
Estas diferencias pueden apreciarse cualitativamente en la forma que las

moléculas pueden distribuirse alrededor de una dada, tal como se esquematiza en la Fig. 21.2 para un sólido y un líquido. En el estado sólido, el ordenamiento es regular y repetitivo, mientras que en el líquido existe cierto ordenamiento alrededor de la partícula de referencia, la que se pierde cuando se consideran moléculas más alejadas.

En el primer caso, el patrón de difracción estará bien definido, pero en el segundo, la falta de la estructura regular las posiciones de las bandas serán ahora difusas y corresponderán a una situación cercana, pero no igual, a la que debería observarse en la primera esfera de coordinación del sólido.

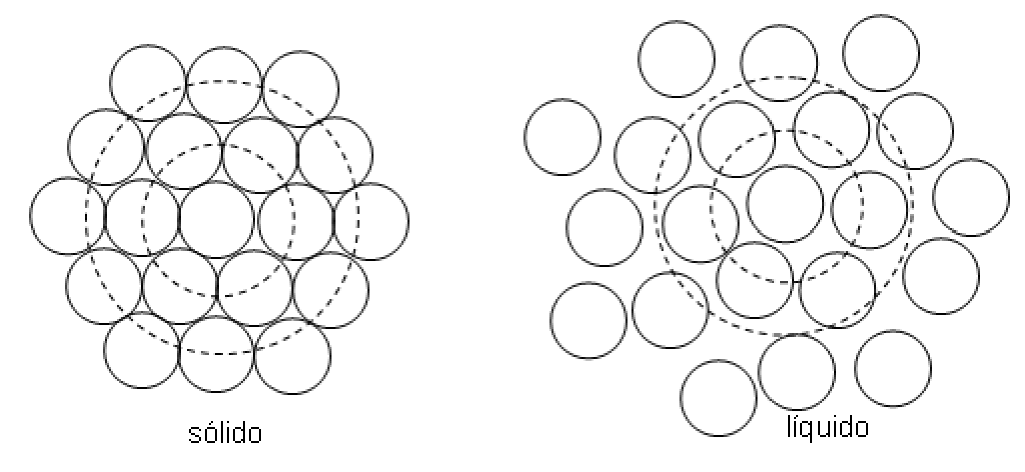


Fig. 21.2: *Esquema de una distribución regular de partículas en un cristal comparada con la correspondiente a un líquido.*

En el sólido, las moléculas vibran en sus posiciones de equilibrio con amplitudes menores a sus diámetros. En el líquido esta imagen está menos definida, y ahora *las moléculas se hallan levemente separadas de sus posiciones de equilibrio en el sólido, pero sin que se retenga la estructura cristalina.* Ahora las moléculas pueden experimentar vibraciones con amplitudes variables, algunas de las cuales pueden considerarse verdaderas traslaciones.

En un cristal, la estructura se extiende para cubrir dimensiones macroscópicas en el espacio y que son estables en intervalos de tiempo muy largos. En la celda unitaria existe una distribución definida de partículas que se repite en todas las direcciones, de manera que es posible reconocer cual es el número de moléculas o átomos que rodean a una dada en cualquier región del espacio.

En los líquidos esta situación no existe ya que carece de una estructura repetitiva (celda unidad) por lo que no puede determinarse por consideraciones geométricas cual es el número de moléculas en el entorno de una partícula de referencia como en un sólido cristalino. Como consecuencia de ello, solamente podrá accederse a una descripción estadística de la estructura del líquido.

21.5 Función de distribución radial g(r)

Si se elige un elemento de volumen dV suficientemente pequeño (de dimensiones menores que el volumen de un átomo o molécula), entonces a veces, el centro de masas de una de ellas estará en ese elemento y otras veces no. Todo lo que se puede afirmar, es que la probabilidad de hallar el centro de una partícula en el elemento de volumen dV es función de la densidad de moléculas en el sistema. Debido a que los líquidos difieren de los sólidos, cualquiera sea la forma de introducir una descripción sobre su estructura, implica la búsqueda de un formalismo con un menor número de especificaciones sobre la misma. Por este motivo, la función de distribución molecular será definida de la forma que se especifica a continuación.

La función de distribución g(r) se definirá como la medida de la probabilidad de hallar moléculas en uno o más elementos de volumen. También podría interpretarse como la fracción del tiempo que las moléculas ocupan estos elementos de volumen.

Si $\tilde{n}^{(1)}(r_1)$ es la densidad de moléculas a la distancia $\mathbf{r}_1$, entonces la probabilidad de hallar *una* molécula en el elemento de volumen dV_1 será $\tilde{n}^{(1)}(r_1)dV_1$. Si se considera otro elemento de volumen dV_2, la probabilidad de hallar una molécula en el mismo será $\tilde{n}^{(1)}(r_2)dV_2$. En un sistema en equilibrio, la densidad de moléculas es uniforme $\tilde{n} = \tilde{n}^{(1)}(r_1) = \tilde{n}^{(1)}(r_2) = .. = N/V$, donde N es el número total de moléculas en un volumen total V. El superíndice (1) está relacionado con la chance de hallar una molécula en cualquiera de los elementos de volumen.

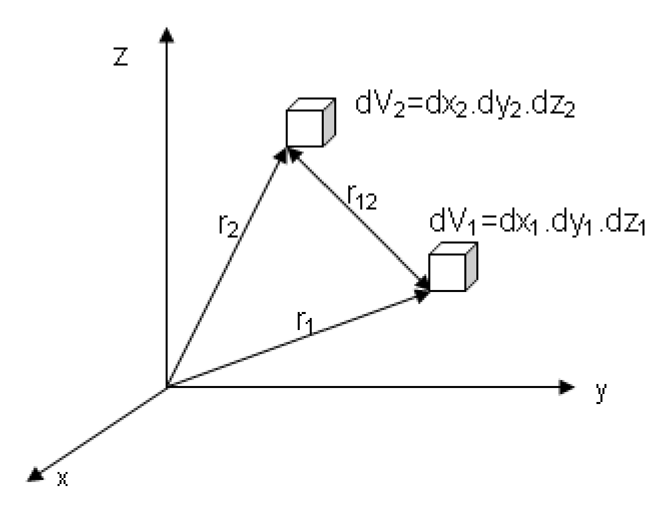


Fig. 21.3: *Ubicación relativa de dos elementos de volumen respecto de un sistema de coordenadas de laboratorio.*

Si, como se detalla en la Fig. 21.3, se considera un segundo elemento de volumen suficientemente separado del primero por varios diámetros moleculares, la ocupación del mismo no está afectado porque exista o no una molécula en el primero.

La probabilidad simultánea de hallar moléculas en sendos elementos de volumen será

$$\tilde{n}^{(2)}(r_1,r_2).dV_1.dV_2 \qquad \textbf{21.1}$$

Por simplicidad se considerará que las moléculas son esferas atractivas.

Si la simetría de las moléculas no fuese esférica, el análisis se complica para incorporar el efecto de las orientaciones relativas entre ellas.

Como el potencial de interacción tiende a cero a grandes distancias, entonces la presencia de una molécula en uno de los elementos de volumen no condiciona la presencia de otra en el segundo elemento de volumen esquematizado en la Fig. 21.3.

Luego,

$$\lim_{r_{12}\to\infty} \tilde{n}^{(2)}(r_{12})dV_1dV_2 = \tilde{n}^2 dV_1dV_2 \quad con \quad \lim_{r_{12}\to\infty} \tilde{n}^{(2)}(r_{12}) = \tilde{n}^2 \qquad \textbf{21.2}$$

Sea $g(\mathbf{r}_{12})$ una función adimensional definida como

$$\tilde{n}^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = \tilde{n}^2.\ g(\mathbf{r}_{12}) \qquad \textbf{21.3}$$

La condición $\lim_{r_{12}\to\infty} \tilde{n}^{(2)}(r_{12}) = \tilde{n}^2$ indica que la probabilidad de hallar una

partícula en un elemento de volumen separado a una distancia muy grande (medida en diámetros moleculares) de otro se vuelven independientes entre sí. Este resultado es equivalente a decir que

$$\lim_{r_{12} \to \infty} g(r_{12}) = 1 \qquad \textbf{21.4}$$

Por el otro lado, si se considera la condición para $\mathbf{r}_{12}$ tendiendo a cero

$$\lim_{r_{12} \to 0} \tilde{n}^{(2)}(r_{12}) = 0 \qquad \textbf{21.5}$$

Este resultado implica que

$$\lim_{r_{12} \to 0} g(r_{12}) = 0 \qquad \textbf{21.6}$$

Este resultado es compatible con el hecho que una molécula no puede ocupar el espacio *ya ocupado por otra*. Si la molécula 1 se ubica en el origen del sistema de coordenadas, entonces puede escribirse $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}$, simplificando las notaciones.

A la función g(**r**) se le conoce como la *función de distribución radial*. Esta función es la clave para la descripción de la estructura de un líquido.

El comportamiento de g(r) con la distancia, que depende de la magnitud de las fuerzas de interacción (atracción y repulsión), puede inducirse de las siguientes consideraciones.

Consideremos una molécula en el líquido, como la indicada en la Fig. 21.2. A una distancia del orden de un diámetro molecular, el número de moléculas que le rodea puede ser menor que la esperable para un empaquetamiento compacto característico de un sólido. En otras palabras, si 12 es el empaquetamiento característico en fase sólida, en el líquido podrían contarse 10, 9 o menos. *A esta primer capa se le suele denominar la primera esfera de solvatación*. Esta primer capa estará rodeada por una segunda capa menos estructurara, a diferencia de la que debiera observarse en el cristal. *Esta constituye la segunda capa o esfera de solvatación*. Debido a que las fuerzas de atracción disminuyen rápidamente con la distancia, y la energía térmica es importante en los líquidos, la tendencia a "retener" una estructura similar a la de los sólidos se hace cada vez menor y la distribución estadística de

moléculas a tres, cuatro o más diámetros moleculares, se acerca a los valores descriptos por el producto de las densidades macroscópicas N/V.

Si este análisis se aplica a gases ideales, es de esperar que g(r) = 1 para todas las distancias, pues no existen fuerzas de interacción entre las partículas.

Ahora, si este análisis se aplica a un gas de esferas duras formado por moléculas de diámetro σ, sin que existan fuerzas de atracción entre las moléculas, entonces

$$g(r) = 0 \ \forall \ r < d$$

$$g(r) = 1 \ \forall \ r > d$$

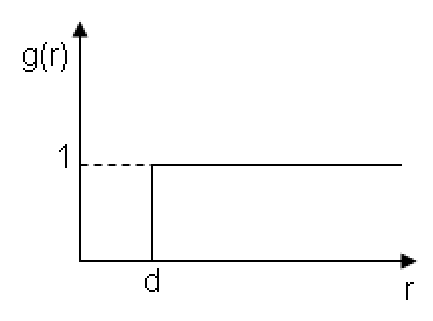


Fig. 21.4: Función de distribución radial para esferas duras sin atracción.

El comportamiento de g(r) con la distancia se esquematiza en la Fig. 21.4.

Consideremos un sistema formado por partículas de diámetro **d** que interactúan atractivamente entre sí con un potencial de simetría central (no depende de las orientaciones relativas entre las moléculas y sólo es función de la distancia de separación entre el par de partículas) y analicemos el problema sobre la base de la Fig. 21.5, donde se ha esquematizado un casquete esférico limitado entre r y r+dr.

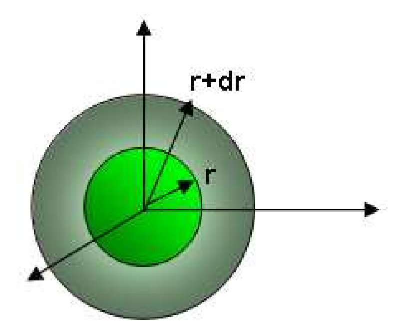


Fig. 21.5: *Elemento de volumen de un casquete esférico.*

El número de partículas en ese casquete de volumen $4\pi r^2$.dr será

$$dN(r) = ñ \cdot g(r_{12}) \cdot 4\pi r^2 dr \qquad \textbf{21.7a}$$

El número de partículas en una esfera de radio r > d queda definido como

$$N(r) = ñ \cdot \int_d^\infty g(r_{12}) \cdot 4\pi r^2 dr \qquad \textbf{21.7b}$$

El comportamiento de g(r) con la distancia puede contrastarse con el correspondiente al potencial de interacción ϕ(r) entre un par de partículas. Cuando r ≤ d que el diámetro molecular, el potencial de interacción se hace muy infinito, y la probabilidad de hallar una partícula en la región ocupada por otra se vuelve cero. Por el contrario, cuando la distancia entre un par de partículas es muy grande, el potencial de interacción tiende a cero y g(r) a la unidad. En consecuencia, puede esperarse que exista una relación que vincule ambos comportamientos. La relación exp[-ϕ(r)/kt] se comporta exactamente de la misma manera que g(r) en ambos límites, de manera tal que puede suponerse

$$g(r) \propto \exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right) \qquad \textbf{21.8}$$

La función g(r) se aproxima a la distribución de Boltzmann cuando la densidad del fluido es muy baja, es decir

$$\frac{lím}{ñ \to 0}\, g(r) = \exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right) \qquad \textbf{21.9}$$

Cuando ϕ(r) es mínimo, entonces g(r) debe presentar un máximo a la misma distancia. Un fluido en condiciones cercanas a la que describe la Ec. 21.9, y que obedezca al modelo de un potencial de esferas duras atractivas (exactamente del tipo que describe al modelo de van der Waals), debe presentar un comportamiento similar al que se presenta en la Fig. 21.6.

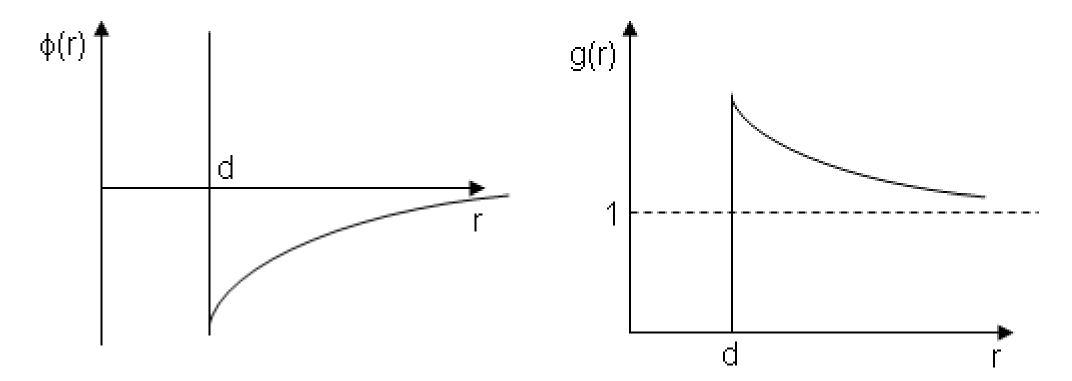


Fig. 21.6: *Potencial de interacción para esferas duras con un potencial atractivo y la correspondiente función de distribución radial.*

La situación es más compleja si se considera el potencial de Lennard-Jonnes. En este caso, tal como se esquematiza en la Fig. 21.7, el potencial presenta un mínimo a una distancia r_0.

Este potencial tiene, por ejemplo, la forma $\phi(r) = -A/r^6 + B/r^{12}$. Se caracteriza por dos parámetros, σ y ε_0. El valor de σ se obtiene a partir de la condición donde el potencial se anula,

$$\phi(\sigma) = -\frac{A}{\sigma^6} + \frac{B}{\sigma^{12}} = 0\,,$$

Luego, $B/A = \sigma^6$. Pero a r_0, el potencial es mínimo. Luego $(\partial\phi/\partial r)_{r_0} = 0$.

Así, $2^{1/6}\,\sigma = r_0$

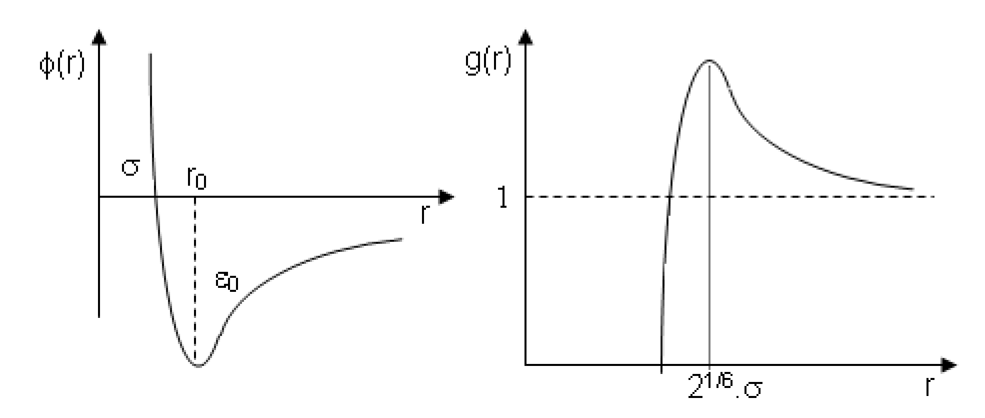


Fig. 21.17: *Potencial de Lennard-Jones y la función de distribución radial correspondiente.*

La Ec. 21.9 deja de ser válida al incrementarse la densidad del fluido, ya que es necesario considerar interacciones entre grupos de tres, cuatro, etc., además de las que existen entre pares de partículas.

Si **r** representa un vector que describe las configuraciones de todas las

partículas, **r**$_1$, **r**$_2$, ..., **r**$_N$ (es decir un conjunto de 3 coordenadas por partícula y un total de 3.N coordenadas cartesianas), entonces la energía de interacción U(**r**) involucra interacciones entre todos los pares i-j (u_{ij}), tripletes i-j-k (u_{ijk}), etc. La expresión para U(**r**) puede escribirse de la siguiente manera como suma de todas las contribuciones:

$$U(r) = \frac{1}{2}\sum_{i\geq 1}\sum_{j\geq 1} u_{ij} + \frac{1}{3!}\sum_{i\geq 1}\sum_{j\geq 1}\sum_{k\geq 1} u_{ijk} + ... + \frac{1}{n!}\sum_{i\geq 1}\sum_{j\geq 1}...\sum_{n\geq 1} u_{ijk..n} \qquad \mathbf{21.10}$$

En esta ecuación, se debe dividir por 2!, 3!... cada término para no tener en cuentan dos veces las interacciones idénticas, por ejemplo $u_{ij}(r) = u_{ji}(r)$ y las interacciones de las partículas consigo mismas. En todos los casos, solo se incluyen términos de interacción donde $i \neq j$ para las interacciones entre pares, $i \neq j \neq k$ para los tripletes, etc.

En la Ec. 21.10, cada término u_{ij} corresponde al potencial de interacción $\phi(r_{ij})$ entre dos partículas separadas a la distancia **r**$_{ij}$. La energía U(**r**) puede escribirse como suma de interacciones "aparentes" u_{ij}^{ap} entre pares de partículas, de manera que

$$U(r) = \frac{1}{2}\sum_{i\geq 1}\sum_{j\geq 1} u_{ij}^{ap}$$

con $u_{ij}^{ap} = u_{ij}\left[1 + \frac{2}{3!}\sum_{k\geq 1}\frac{u_{ijk}}{u_{ij}} + ... + \frac{2}{n!}\sum_{j\geq 1}...\sum_{n\geq 1}\frac{u_{ijk..n}}{u_{ij}}\right]$.

La introducción de U(**r**) en la Ec. 21.8, contiene como límite la Ec. 21.9. Luego

$$g(r) = \exp(-U(r)/kT) \qquad \mathbf{21.11}$$

Como es posible hallar expresiones teóricas para U(**r**), pueden deducirse todas las propiedades del líquido. Este aspecto no será considerado en el presente tratamiento.

21.6 Comportamiento de g(r)con la distancia en líquidos y fluidos densos

En la sección anterior se introdujo la función de distribución radial g(r) y se analizó cómo debe comportarse esta función en sistemas de baja densidad, situación potencialmente visible en gases.

Si se tiene un número de partículas N ocupando un volumen V, la probabilidad

de hallar una partícula en un elemento de volumen dV será dV/V.

La probabilidad de que dos centros moleculares ocupen de volumen dV separados a una distancia **r**, siempre que no existan interacciones, será $(dV/V)^2$, (caso de probabilidades independientes) o en la situación que **r** sea mucho mayor que varios diámetros moleculares (d/r << 1). Esta situación cambia cuando el potencial de interacción se vuelve relevante, y ahora la probabilidad de hallar una partícula en un elemento de volumen dV, cuando a la distancia r ya existe otra, está condicionada por este hecho. Es posible, sin embargo, expresar esta probabilidad condicionada como

$$g(r).(dV/V)^2 = [g(r).dV/V](dV/V) \qquad \textbf{21.12}$$

Ahora, g(r).dV/V expresa la probabilidad de hallar una molécula a la distancia **r** medida desde el centro de la primer molécula.

El número de moléculas en un casquete esférico de espesor $dV = 4.\pi.r^2.dr$, será simplemente la misma que se ha indicado en la ecuación 7a.

Para analizar cómo se comporta g(r) y en consecuencia dN(r) sobre la base de la ecuación 21.7a, imagine una situación similar a la que se muestra en la Fig. 21.8, donde la distancia $\mathbf{r}_1$ es la que se mide desde el centro de la molécula de referencia al centro de cualquier molécula en la esfera de solvatación, cuyo radio se halla en el entorno de la distancia $\mathbf{r}_2$, mientras que $\mathbf{r}_3$ se mide hasta el centro de moléculas principalmente fuera de la esfera de solvatación.

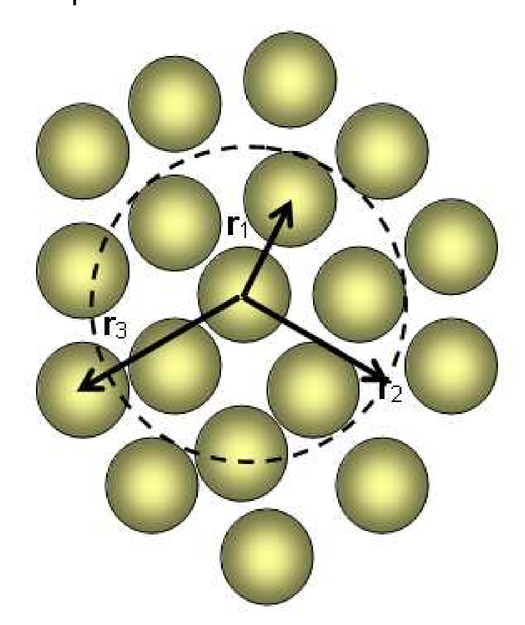


Fig. 21.8: *La función de distribución radial presenta máximos (r_1, r_3, etc.), mínimos locales (r_2) y muestra regiones de superposición de las capas de solvatación en un líquido.*

La función de distribución radial puede interpretarse como la fracción del número de moléculas dN(**r**)/ñ entre r y r+dr por unidad de volumen del casquete dV, es decir

$$g(r) = [dN(\mathbf{r})/ñ]/dV$$

El comportamiento de g(r) medirá las chances de hallar moléculas (comparada con la situación ideal). La Fig. 21.8 sugiere que $g(r) \lesseqgtr 1$

En la Fig. 21.9 se esquematiza el comportamiento de g(r) compatible con el esquema de la Fig. 21.8.

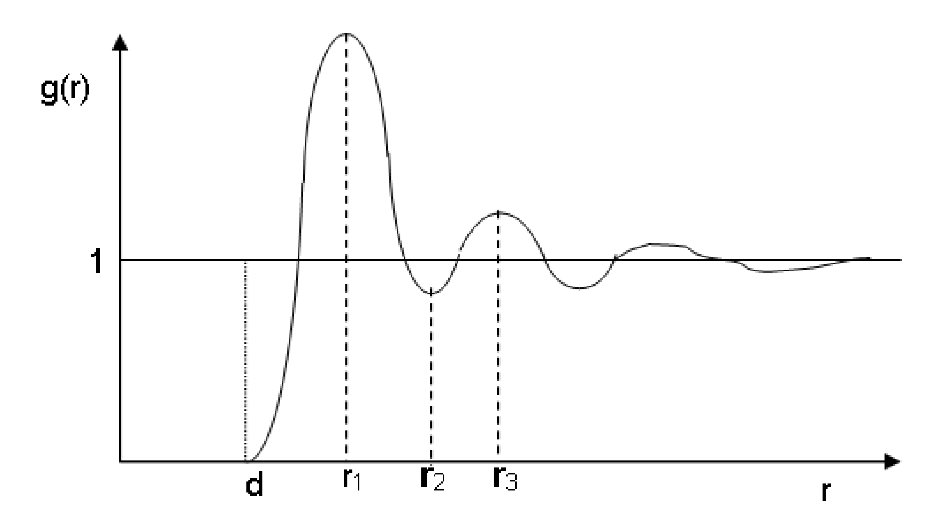


Fig. 21.9: *Comportamiento de la función de distribución radial correspondiente a una distribución de partículas como la esquematizada en la Fig. 21.8*

Como puede apreciarse, g(r) fluctúa alrededor de 1, presentando máximos y mínimos relativos que decrecen a medida que la distancia a la molécula de referencia se incrementa. Como se ha supuesto un modelo de esferas dura atractivas, g(r) es nulo para distancias menores que **d** por la condición física que una molécula no puede ocupar el espacio ocupado por otra. A medida que la distancia aumenta, g(r) crece y a la distancia r_1 presenta el primer máximo, ya que la densidad de centros de los posibles pares en la primera esfera de solvatación es también máxima. La función de distribución radial decrece, y alcanza su primer mínimo a la distancia r_2 pero no se anula, pues siempre, y como consecuencia del movimiento térmico, existe la chance de hallar moléculas de la segunda esfera de solvatación dentro de los límites de la

primera, tal como puede observarse cualitativamente en la Fig. 21.8. A distancias mayores a 3 ó 4 diámetros moleculares, la tendencia al orden es contrabalanceada y superada por la energía térmica, y g(r) tiende al comportamiento esperable para un sistema donde se vuelve despreciable la interacción entre la molécula de referencia y las que se encuentran a distancias de ese orden.

Dos son los factores que influyen en el número de máximos y su amplitud, la temperatura, que afecta la energía térmica o de movimiento molecular y el potencial de interacción intermolecular. El conocimiento de g(r) es de fundamental importancia en líquidos y puede sintetizarse de la siguiente manera:

- ✓ g(r) puede ser determinada experimentalmente mediante estudios de difracción de rayos X o difracción de neutrones;
- ✓ si se conoce g(r) como función de la temperatura y de la densidad, así como la energía de interacción, entonces pueden evaluarse todas las propiedades del líquido
- ✓ r^2.g(r) es proporcional al número de pares de moléculas en un casquete esférico de volumen $4\pi r^2$ y espesor unitario. La contribución a la energía interna debido a la energía potencial del conjunto es proporcional a $\int_V g(r)\cdot r^2 dr$, donde la integración se realiza sobre todo el espacio alrededor de cualquier molécula.

La energía interna contiene una contribución debida al movimiento molecular originado en la energía cinética, 3/2 N.kT para el conjunto de N moléculas y la contribución $\frac{1}{2}N\cdot\int_V g(r)\cdot 4\pi r^2 dr$. El factor 1/2 permite descontar las interacciones idénticas (En general si se toman las combinaciones de N elementos tomados de a dos, resulta N(N-1)/2 y como N >> 1, entonces este número es $\cong N^2/2$).

Luego,

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{1}{2}N\cdot\int_V g(r)\cdot 4\pi r^2 dr$$

Los problemas principales asociados con el estudio de la estructura de líquidos dependen:

✓ del conocimiento exacto de φ(r)

✓ de las dificultades asociadas con la inclusión de todos los tipos de interacciones. Se han desarrollado numerosos modelos estadísticos para hacer frente a este problema, y la calidad del modelo reside en la reproducibilidad de las magnitudes experimentales de los líquidos, incluyendo g(r) como función de la temperatura y densidad

✓ la dificultad implícita en la Ec. 21.10 para tratar el problema de muchos cuerpos.

Los métodos de simulación que se emplean actualmente han alcanzado niveles de desarrollo de muy buen nivel a tal grado que sus predicciones son compatibles con los hechos experimentales.

21.7 Resultados experimentales y comparación de g(r) en distintas fases

El comportamiento de g(r) depende de la densidad del medio. En la Fig. 21.10 se presentan comportamientos experimentales correspondientes a la sustancia Ar en los estados sólido, líquido y gaseoso a 90 K y del Ar(g) a 300 K.

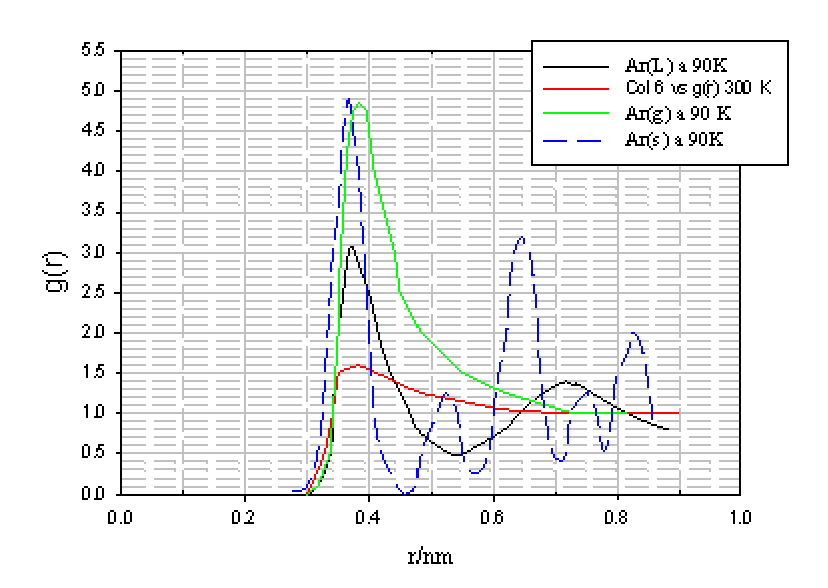


Fig. 20.10: *Comportamiento esquemático de la función de distribución radial para Ar(s), Ar(L) y Ar(g) a 90 K y para Ar(g) a 300 K.*

La función g(r) que se muestra en la Fig. 21.10 corresponde a situaciones

simuladas sobre la base de potenciales de interacción. En el caso de los gases, el comportamiento está regido por el potencial de interacción entre pares. Sin embargo, en el líquido y en el sólido, aunque tengan comportamientos semejantes, éste se aparta rápidamente a partir de la primera esfera de solvatación. En el sólido g(r) se muestra el efecto del mayor ordenamiento, pero en el líquido sólo puede ser observable a distancias del orden de un diámetro molecular.

La función de correlación varía con la temperatura. En la Fig. 21.11 se presenta el comportamiento de la función de distribución de átomos de oxígeno en agua. Se puede apreciar que a medida que la temperatura se incrementa, la amplitud y el número de máximos disminuye como consecuencia del incremento de la energía térmica.

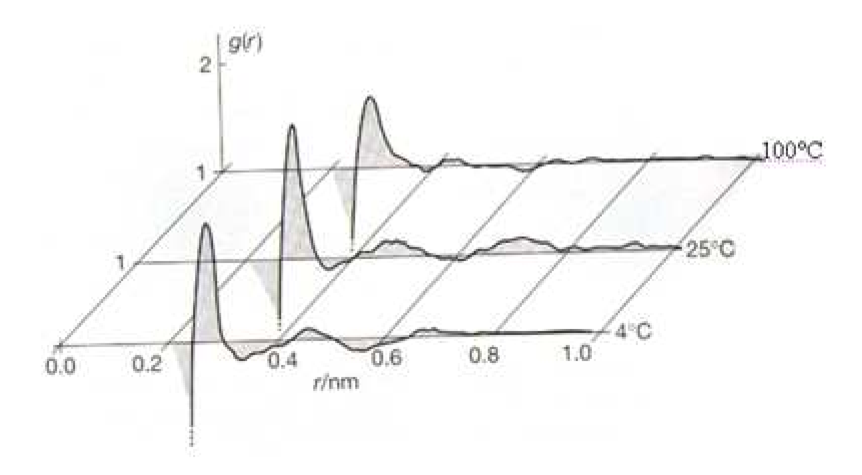


Fig. 21.11: *Función de distribución radial de átomos de oxígeno en agua líquida a 4, 25 y 100℃. Obsérvese el incremento en el ancho de g(r) y la desaparición paulatina del grado de estructura del líquido.*

En la Fig. 21.12, se presenta el comportamiento de las funciones de distribución radial calculadas a partir de un potencial de Lennard-Jones (6-12) (Puede apreciarse que a la misma temperatura, cuanto mayor es el potencial de interacción intermolecular, mayor es la estructura de corto alcance. Este comportamiento se comprende mirando la secuencia de figuras de (a) a (d). Por el contrario, si se parte de un sistema similar al descrito por (d), el aumento de temperatura implica que la tendencia a mantener un sistema con un mayor nivel de estructura se ve contrabalanceado por el incremento de la energía térmica. Este efecto se aprecia observando las figuras desde (d) hasta (a). El

comportamiento descrito es consistente con la observación experimental indicada en la Fig. 21.10,

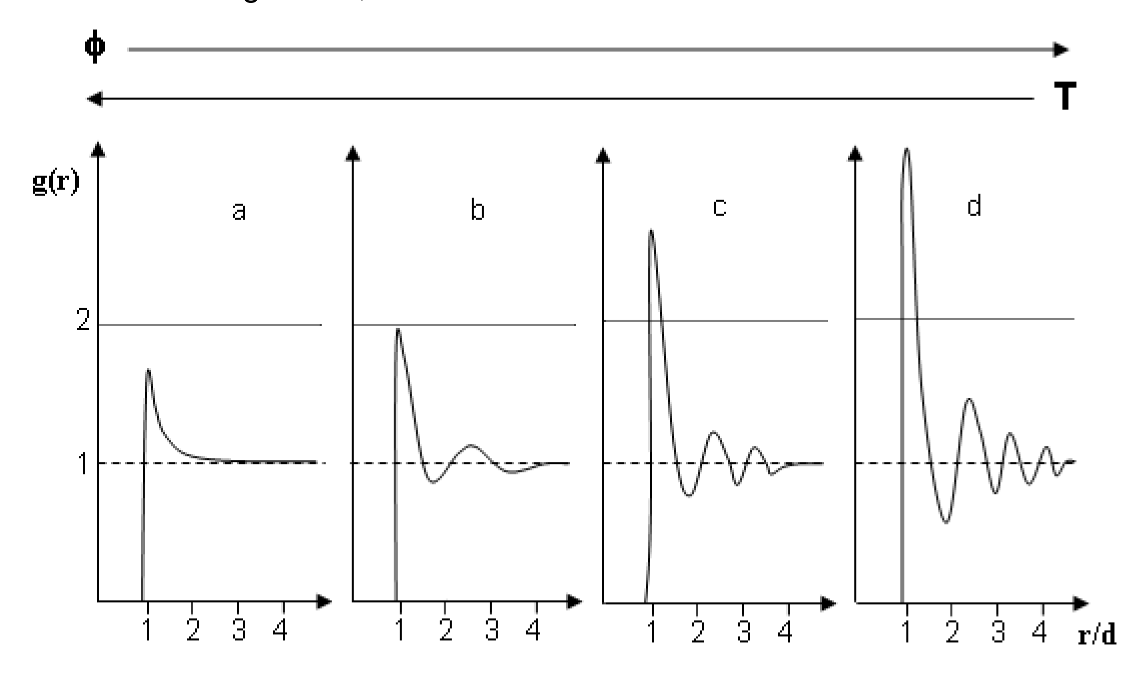


Fig. 21.12: *Los comportamientos esquematizados corresponden a situaciones del orden de a) $\rho = 0{,}1.10^{-3}\ \sigma^3$ y $\varepsilon = 0{,}5$ kT (b) $\rho = 0.6\cdot\sigma^3$ y $\varepsilon = 0.25$ kT (c) $\rho = 0.6\cdot\sigma^3$ y $\varepsilon =$ kT (d) $\rho = \sigma^3$ y $\varepsilon = 0{,}5$ kT.*

21.8 Evaluación del número de solvatación

La determinación del número de solvatación N_S puede realizarse a partir del conocimiento de g(r). La base de este cálculo está delineada en la Ec. 21.17b. En efecto $dN(r) = g(r).\tilde{n}.4\pi.r^2.dr$ indica cuántas moléculas se encuentran en un casquete esférico de espesor unitario en el entorno de la partícula de referencia. Como la densidad es constante, dN(r)/dr, es el número de éstas que se pueden contar en un casquete esférico de volumen $4.\pi.r^2.dr$; en consecuencia, el comportamiento del factor $g(r).\tilde{n}.4\pi.r^2$, depende del producto del volumen de un casquete esférico de espesor unitario y de cómo se comporte la función g(r). En la Fig. 21.13 se esquematiza el comportamiento de este producto. Sólo tendrá sentido contar moléculas a partir de una distancia del orden de **d**. Como las moléculas no son esferas rígidas es de esperar un cierto grado de acercamiento mayor (r<d) que el correspondiente a esferas duras.

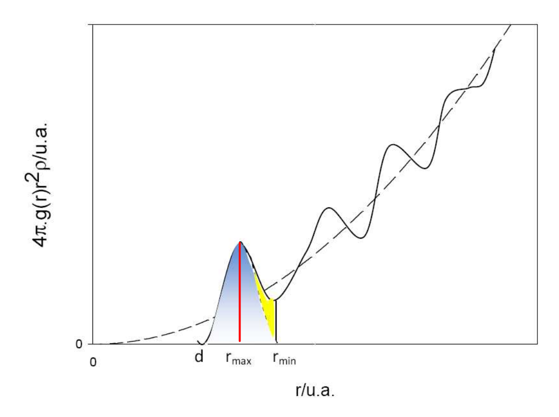


Fig. 21.13: *Esquema de los criterios operacionales para evaluación del número de solvatación.*

En general, una idea aproximada del tamaño de la molécula está definida prácticamente por el valor de distancia a la cual g(r) se aproxima a cero. **El número de solvatación es el resultado de una definición operacional.** El número de vecinos cercanos a la partícula de referencia es geométricamente el área bajo la curva entre **d** y $\mathbf{r}_{máx}$ donde $r_{máx}$ es la distancia a la cual la función g(r) presenta su máximo. Sin embargo, la Fig. 21.13 muestra cual sería el valor del área entre esos límites. Este número en principio es menor que el número real que estadísticamente se encuentra en el entorno vecino a la molécula de referencia.

Este cálculo nos da una fracción de moléculas menor que las que rodean efectivamente a la de referencia. Multiplicando por 2 (que es equivalente a simetrizar la curva entre d y $r_{máx}$, se obtiene una buena aproximación a este número. Este número puede definirse como Z_I

Sin embargo, en la primera esfera de coordinación, es posible hallar moléculas que están compartidas entre ésta y la segunda esfera de coordinación. En consecuencia, una definición operacional podría buscar incluirlas, en cuyo caso la integral

$$\int dN(r) = \int g(r).\tilde{n}.4\pi.r^2.dr$$

debería extenderse entre d y $r_{mín}$. Este número es mayor que el anterior, pero reconoce la asimetría en la estimación del número de pares dado por r^2.g(r) alrededor de $r_{máx}$. El valor que se obtiene por este segundo procedimiento puede llamársele como Z_{II}. Se debe cumplir que $Z_{II} > Z_I$. Aunque existen otros procedimientos para evaluar el número de solvatación, estos dos son

suficientes para comprender que el número de solvatación depende del método empleado para su evaluación.

21.9 Números de solvatación en distintos sistemas

A continuación se discutirán resultados de la evaluación de números de solvatación evaluados por distintos procedimientos experimentales.

21.9.1 Gases nobles

La importancia de estos sistemas no radica en el interés que este tipo de sistema pueda presentar para los químicos, sino porque conforman un grupo de sustancias simples sobre los cuales es posible plantear modelos de distinto grado de complejidad y de fácil comparación con las observaciones experimentales.

Las interacciones intermoleculares pueden describirse adecuadamente con el modelo de Lennard-Jones, es decir, fuerzas de dispersión o de London, y un potencial de repulsión a distancias del orden del tamaño molecular. La distancia $r_{máx}$ ha sido determinada para los distintos gases nobles a la misma temperatura reducida, $T/T_c = 0,559±0.004$.

Sustancia	Ne	Ar	Kr
$r_{máx}$ /Å	3,18	4,02	4,43
Z_l	8,4 (rayos-X)	8,5 (difracción de neutrones)	≈ 9,0

21.9.2 Metales

El patrón de interacciones de los metales líquidos es bastante complejo. Tienen en comparación con los gases nobles, la ventaja de que su estructura puede ser evaluada empleando técnicas de difracción.

La comparación del número de solvatación de los metales líquidos y sólidos en las cercanías de sus respectivas temperaturas de fusión muestran, que a diferencia de los gases nobles, el número de coordinación para el empaquetamiento compacto en sólidos es $Z^S = 12$. Los metales líquidos tienen invariablemente $Z_l < Z^S$. Sin embargo, en aquellos metales donde existe un importante carácter covalente en el estado sólido, puede ocurrir que $Z^S < Z_l$.

Por este motivo, a veces los metales podrían dividirse en dos grandes categorías,

(a) $Z_I<Z^S$, como en Al (**10,0**, rayos X a 1273 K, $r_{máx}$ = 2,83 Å), Au (**11**, difracción de neutrones a 1373 K, $r_{máx}$ = 2,86 Å), Cd (**8,3**, rayos X, 623 K, $r_{máx}$ = 3,06 Å), Hg (**6,0**, rayos X, 291 K, $r_{máx}$ = 3,03 Å), Pb (**11,6**, neutrones, 663, $r_{máx}$ = 3,30 Å u **8,0** medido con rayos X a 648 K, $r_{máx}$ = 3,40Å), Zn (**10,8**, rayos X a 733 K, $r_{máx}$ = 2,94 Å), etc.

(b) $Z_I>Z^S$, como en Bi (**7,7** dispersión de neutrones, 573 K, $r_{máx}$ = 3,35 Å), Ga (**9,2**, rayos X a 273K, $r_{máx}$ = 2,83 Å), Ge (**8,0**, rayos X a 1273 K, $r_{máx}$ = 2,70 Å), etc.

Los números entre paréntesis corresponden a valores de Z_I, y se incluye la técnica empleada y la temperatura.

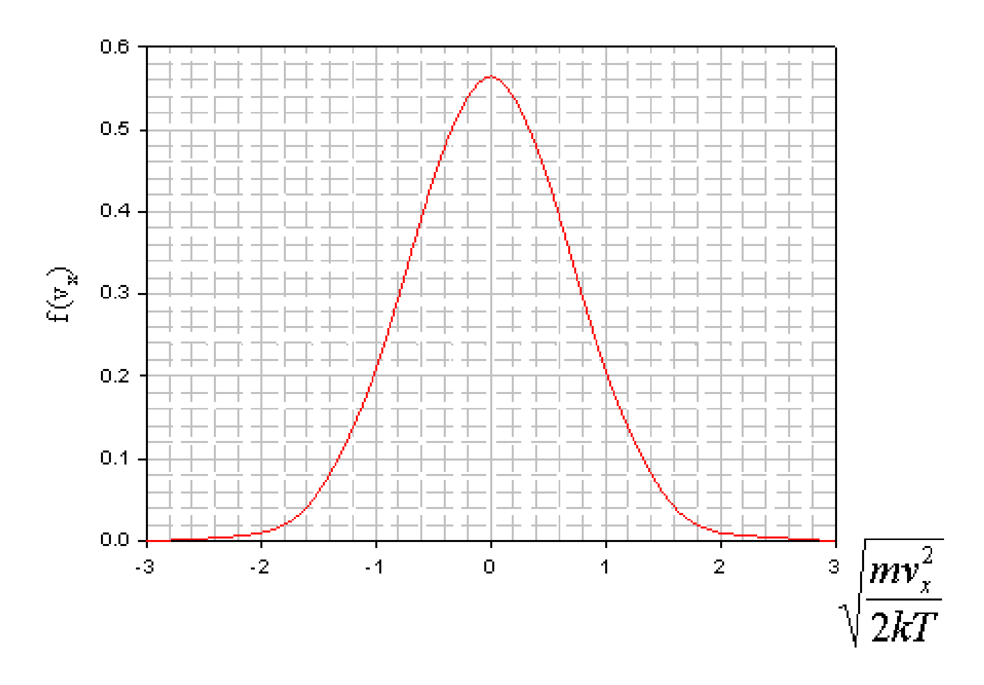
21.9.3 Sales monovalentes fundidas

En general, las sales fundidas poseen propiedades relativamente comunes, independientemente que se disocien en especies monoatómicas o polinucleares cargadas. Muchos estudios han sido realizados sobre haluros de metales alcalinos. El número de vecinos próximos es menor que en el estado sólido (6), y aún incluyendo la segunda esfera de vecinos próximos, el número evaluado experimentalmente sigue siendo menor que el retículo cristalino (12). La descripción basada en redes interpenetradas de cationes y aniones pareciera mantenerse unos 3 a 5 diámetros iónicos, pero se diluye más allá de esas distancias. Algunos valores que involucran $r_{máx}$, Z_I, r_3, Z_{II} para algunas sales se lista a continuación:

LiCl	NaCl	sal	KCl	RbCl	CsCl
2,45	2,80	$r_{máx}$/Å	3,10	3,30	3,53
3,5	4,7	Z_I	3,5	4,20	4,6
3,80	4,2	r_3/Å	4,7	--	4,87
8,3	9,0	Z_{II}	--	>12	7,1

ANEXO I

LEY DE DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN



Anexo I

Distribución más probable. Ley de distribución de velocidades de Maxwell y de energías de Maxwell-Boltzmann

I.1 Distribución de Boltzmann

Consideremos un sistema de N moléculas que ocupan un volumen V y tienen una energía total U. Esta energía puede estar distribuida de distintas formas entre las N moléculas. Así, una distribución posible es la siguiente: una fracción N_1 de ellas tiene energía ε_1, una fracción N_2 tiene energía ε_2, y así siguiendo. Todas las distribuciones deben cumplir que:

$$U = \sum N_i \varepsilon_i \qquad N = \sum N_i$$

Hay que tener presente los siguientes aspectos

- ✓ la forma de distribuir N moléculas en distintos niveles de energía no es única.
- ✓ Existe sin embargo una distribución que tiene una mayor probabilidad de ser observada
- ✓ Esta distribución se llama "*más probable*" y corresponde a la asociada a un sistema en equilibrio.

El tratamiento que se presenta permitirá hallar esta distribución. Su conocimiento es la base para interpretar fenómenos físicos, químicos y biológicos.

I.2 Concepto de macroestado y microestado

Consideremos un conjunto de N partículas que pueden distribuirse entre distintos niveles de energía ε_1, ε_2, ε_3, ….ε_i …. Estas partículas pueden distribuirse de distintas formas, algunas de las cuales se ejemplifican en los siguientes ejemplos. En el primer caso, se plantea la distribución de N_1, N_2, N_3….N_i partículas en esos niveles. Esta distribución define un posible **macroestado.**

Nivel	1	2	3	..	..	i	..	..	TOTAL
N° partículas	N 1	N_2	N_3	…	…	N_i	…	…	**$N = \sum N_i$**
Energía del nivel	ε_1	ε_2	ε_3	…	…	ε_i	…	…	…
Contribución a la energía del sistema	$N_1.\varepsilon_1$	$N_2.\varepsilon_2$	$N_3.\varepsilon_4$	…	….	$N_i.\varepsilon_i$	….	…	**$U=\sum N_i.\varepsilon_i$**

Se llama macroestado al resultado de indicar cuántas partículas ocupan cada nivel de energía. Existen tantos macroestados como maneras se planteen de distribuir a estas partículas.

Consideremos la siguiente situación, con N partículas y energía total E. El número de macroestados que se pueden organizar crecen y asociado a cada uno de ellos el número de microestados se incrementa considerablemente.

Nivel	1	2	3	..	..	i	..	..	TOTAL
N° partículas	N1’	N2’	N3’	…	…	Ni’	…	…	**$N = \sum Ni$**
Energía del nivel	ε1	ε2	ε3	…	…	εi	…	…	**…**
Contribución a la energía del sistema	N1.ε1	N2.ε2	N3.ε4	…	….	Ni.εi	….	…	**$E = \sum Ní’.\varepsilon i$**

Estos macroestados difieren en el número de partículas que ocupan cada nivel de energía.

Si consideramos dos niveles y cuatro partículas (que llamaremos a, b, c, y d), ¿cuántos macroestados se podrán obtener distribuyendo las partículas *sin restricción en la energía*? La respuesta está indicada en la siguiente tabla.

Macroestado	I	II	III	IV	V
Nivel 2	0	1	2	3	4
Nivel 1	4	3	2	1	0

Como puede apreciarse, hay *cinco macroestados* posibles para este sistema.

Existe la posibilidad de tener distintas distribuciones de partículas en un mismo macroestado. En efecto, en esta primera aproximación consideremos ‘distinguibles” a las partículas, a, b, c, d.

Sin embargo, las permutaciones de las partículas en los mismos niveles de energía no se traducen en un nuevo arreglo.

Las distribuciones posibles resultantes se resumen a continuación:

Macroestado I: sólo tenemos un caso

Macroestado II:

Macroestado II	Arreglo 1	Arreglo 2	Arreglo 3	Arreglo 4
Nivel 2	d	c	b	a
Nivel 1	a,b,c	a,b,d	a,c,d	b,c,d

Cada uno de estos arreglos se llama **microestado**. Para el macroestado II tendremos solamente cuatro microestados.

Macroestado III:

Macroestado III	Arreglo 1	Arreglo 2	Arreglo 3	Arreglo 4	Arreglo 5	Arreglo 6
Nivel 2	c,d	b,d	c,b	a,d	a,c	a,b
Nivel 1	a,b	a,c	a,d	b,c	b,d	c,d

El número de arreglos o **microestados** asociados a este macroestado es seis

I.3 Cálculo del número de arreglos (W) asociado a cada macroestado

- ✓ Sea W el número de arreglos que puede asociar con cada distribución.
- ✓ El número de formas en que se pueden disponer N objetos es N!,
- ✓ Sin embargo, intercambiar los objetos que pertenecen al mismo grupo (que tiene la misma energía) no conducirá a una nueva configuración. (Este es un problema típico de calcular permutaciones descontando repeticiones)

Luego

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!..N_i!..} = \frac{N!}{\prod_{i=1} N_i!..} \qquad \textbf{I.1}$$

Para el ejemplo previo

Macroestado	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**
Nivel 2	0	1	2	3	4
Nivel 1	4	3	2	1	0
$W = \frac{N!}{N_1!N_2!}$	**1**	**4**	**6**	**4**	**1**

Macroestado más probable

I.2.1 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1:

Considere un sistema constituido por tres osciladores armónicos con acceso a los niveles de energías 0, ε, 2·ε, 3·ε, y suponga que la energía total de este sistema es 3·ε.

Hallar el número de macroestados y el de microestados asociados a cada uno de ellos.

En este ejemplo existe restricción en la energía total del sistema. Las posibles distribuciones son las siguientes

Energía/Macroestado	I	II	III
3·ε	1	--	--
2·ε	--	1	--
1·ε	--	1	3
0	2	1	--
Nro. de microestados	$W_I = \frac{3!}{2!.0!.0!.1!_i...} = 3$	$W_{II} = \frac{3!}{1_1!.1_2!.1!.0!!_i...} = 6$	$W_{III} = \frac{3!}{0!.0!.3!.0!_i...} = 1$

Se observa que el macroestado II tiene asociado el mayor número de microestados. En este caso se ha respetado que la energía total del sistema sea siempre 3·ε.

Ejemplo 2:

Consideremos un sistema constituido por treinta osciladores armónicos y que las partículas tienen acceso a los niveles de energía 0, ε, 2·ε, 3·ε, …. 30·ε, pero con la condición que la energía total de este sistemas sea 30·ε.

Halla el número de macroestados y el de microestados asociados a los macroestados que se indican a continuación.

El número de partículas en cada nivel se indica en las columnas.

Este ejemplo tiene como objetivo observar que cuanto mayor sea la forma de distribuir la energía entre las partículas, mayor es la probabilidad de ocurrencia del macroestado. La complejidad de este cálculo se incrementa con N y el número de osciladores, pues hay que resolver la siguiente ecuación para cada macroestado

$$W = \frac{30!}{N_1!.N_2!.N_3!....N_{30}!..}$$

	Osciladores								Energía total	
Macroestados ⇩	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	..	N_{30}	E	**W**
I	0	30	--	--	--	--	-	-	30	**1**
II	1	28	1	--	--	--	-	-	30	**870**
III	10	10	10	--	--	--	-	-	30	**5,5x10^{12}**
IV	13	9	4	3	1	--	-	-	30	**8,2x10^{13}**

Para el macroestado I, W_I=1. Para el macroestado II, $W_{II} = \frac{30!}{1!.28!.1!.0!.....0!} = 870$

Para el macroestado III, hay que calcular $W = \frac{30!}{10_1!.10!.10!..0!..0!} = 5{,}5\times 10^{12}$,

mientras que para el macroestado IV, $W_{IV} = \frac{30!}{13!.9!.4!.3!.1!.0!......0!} = 8{,}2\times 10^{13}$.

Estos ejemplos muestran que para sistemas con un número reducido de partículas y de acceso no muy amplio a los niveles de energía, el cálculo es sencillo pero la

complejidad se incrementa con el número de moléculas y de estados de energía accesibles.

Es posible realizar el cálculo de cuál de todos los macroestados posibles existe uno que tiene asociado el mayor número de microestados. Esto es posible a partir de una **hipótesis básica:** ***Todos los microestados asociados a cualquier macroestados son igualmente probables.***

Una de las consecuencias inmediata de esta hipótesis muestra que el macroestado que tiene el mayor número de microestados tendrá una mayor probabilidad de ser observado.

I.4 Distribución más probable – planteo general

En el ejemplo previo, la distribución más probable tiene el máximo W ya que se trata del Macroestado con el mayor número de microestados. En este caso el problema es sencillo pues el número de estados y partículas son reducidos.

Para el caso de números muy elevados con acceso a un número importante de niveles de energía, es posible hallar la distribución más probable empleando herramientas de naturaleza estadística.

Los cálculos previos resultaron de reacomodar partículas en los distintos niveles sin restricciones. Pero ahora para hallar esta distribución consideraremos dos restricciones

1. El número de partículas N es constante (sistema cerrado)
2. La energía es constante, aún cuando se permuten partículas entre distintos niveles de energía

La condición es que W debe ser máxima en el entorno de la distribución más probable.

Como deben valer tanto esta condición como la constancia en N y la energía en forma simultánea, entonces ante cualquier variación δ en el entorno de este

equilibrio en un sistema aislado, deben satisfacerse simultáneamente

$$\delta W = 0$$

$$\delta N = 0$$

$$\delta U = 0$$

Pero si W es máximo, también lo debe ser su logaritmo, $\delta(\ln W) = 0$.

Esta condición de extremo condicionada a la constancia de N y U, obliga a emplear la denominada técnica de multiplicadores indeterminados de Lagrange. Si α y β son dos multiplicadores (a ser evaluados) indeterminados, entonces

$$\delta(\ln W) + \alpha.\delta N + \beta\, \delta U = 0$$

La ventaja del logaritmo natural en W es la de escribir como sumas lo que en W aparecen como multiplicaciones:

$$\ln W = \ln\left(\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!..N_i!..}\right) = \ln N! - \ln\left(\prod_{i=1} N_i!\right) \qquad \textbf{I.2}$$

Luego, $\ln\left(\prod_{i=1} N_i!\right) = \ln N_1! + \ln N_2! + ... + \ln N_i! + ...$ Si N es grande (situación compatible para sistemas con número de partículas del orden del número de Avogadro)

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + ... + \ln k + ... = \sum_{k=1} \ln k$$

Esta suma es, para números de sumandos muy grandes, expresable como

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + ... + \ln k + ... = \sum_{k=1} \ln k \approx \int_0^N \ln k.dk = N.\ln N - N$$

Este resultado es conocido como la aproximación de Stirling.

Para el caso de considerar un el número N_k de partículas en el nivel k-ésimo, la aproximación de Stirling permite escribir: $\ln N_k! \approx N_k.\ln N_k - N_k$.

La condición de máximo, en el entorno de la distribución más probable, debe satisfacer la condición $\delta(\ln W) + \alpha.\delta N + \beta\, \delta U = 0$

Luego

$$\ln W \cong N \ln N - N - \sum_{k=1} \left(N_k \ln N_k - N_k \right) = N \ln N - \sum_{k=1} \left(N_k \ln N_k \right)$$

Ante a una variación δN_k en el entorno del máximo

$$\delta \ln W \cong -\sum_{k=1} \left(\ln N_k \delta N_k \right)$$

Los otros términos son

$$N = \sum_{k=1} N_k \quad \Rightarrow \quad \delta N = \sum_{k=1} \delta N_k$$

$$U = \sum_{k=1} N_k \varepsilon_k \quad \Rightarrow \quad \delta U = \sum_{k=1} \varepsilon_k \delta N_k$$

Combinando todas variaciones en lnW, N y U, se tendrá

$$\sum_{k=1} \left(\ln N_k \delta N_k \right) + \alpha \sum_{k=1} \delta N_k + \beta \sum_{k=1} \varepsilon_k \delta N_k = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{k=1} \left(\ln N_k + \alpha + \beta \varepsilon_k \right) . \delta N_k = 0$$

Como δN_k **≠ 0,** entonces cada término de la suma debe cumplir con la siguiente condición,

$$\ln N_k + \alpha + \beta \varepsilon_k = 0 \quad \forall\, k$$

De esta expresión se obtiene el número de partículas en el k-ésimo nivel asociado con la distribución más probable,

$$N_k = e^{-\alpha} . e^{-\beta \varepsilon_k}$$

Recordando que N = Σ N_k, entonces se obtiene fácilmente que

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{k} e^{-\beta \varepsilon_k}}$$

Reemplazando este factor en la expresión de N_k,

$$\frac{N_k}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{\sum_{k=1} e^{-\beta \varepsilon_k}} \qquad \textbf{I.3}$$

Se llama función de partición (*q*) a la sumatoria sobre los estados o niveles que aparece en la Ec. I.3,

$$q = \sum_{k=1} e^{-\beta \varepsilon_k} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{N_k}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{q} \qquad \textbf{I.4}$$

Debe observarse que si se conocen *q* y las energías de los estados ε_k, entonces puede calcularse cuántas partículas deben hallarse en cada nivel de energía.
La Ec. I.3 permite calcular N_k, que es el número de ocupación de cada nivel en la distribución más probable en un sistema en equilibrio. En consecuencia, el valor que se obtiene para W, al ser máximo, corresponde a la distribución más probable.
En un sistema en equilibrio termodinámico, la entropía S toma el valor máxima cuando se halla en equilibrio. Boltzmann postuló que

$$S = k \cdot \ln W_{máx} \qquad \textbf{I.5}$$

Reemplazando 4 en $W_{máx}$ los valores de N_k evaluados según la Ec. I, se obtiene

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

Se ha dejado de lado el subíndice para simplificar la notación. Luego

$$\frac{S}{k} = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \qquad \textbf{I.6}$$

Reemplazando $\ln N_i = \ln N - \beta\varepsilon_i - \ln q$ en la Ec. I.6 se obtiene,

$$\frac{S}{k} = N \ln N - \sum_i N_i (\ln N - \beta\varepsilon_i - \ln q) = \beta \sum_i N_i \varepsilon_i + N \ln q \qquad \textbf{I.7}$$

El mismo tipo de sustitución puede hacerse sobre U,

$$U = \sum_i \varepsilon_i N_i = \frac{N}{q} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = -N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V \qquad \textbf{I.8}$$

Como se cumple que $\frac{S}{k} = \beta U + N \ln q$, y recordando que $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$ se obtiene

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \beta . k = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \qquad \textbf{I.9}$$

El parámetro $\beta = \frac{1}{kT}$ se puede reemplazar en la Ec. I.4, permitiendo obtener la expresión general para la distribución de Boltzmann,

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q} \qquad \textbf{I.10}$$

Esta es la función de distribución de Boltzmann. A través de la Ec. I.10 se podrá calcular la fracción de moléculas que posee una energía ε_I.

Finalmente, recordando que la función de Helmholtz se define como A=U-TS, y sustituyendo la Ec. I.7 en la Ec. I.8, se obtiene

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln q \qquad \textbf{I.11}$$

Reordenando, se tiene $TS - U = Nk \ln q$. De esta manera, la expresión general para la función de Helmholtz en términos de la función de partición está dada por la Ec. I.12,

$$A = -NkT \ln q \qquad \textbf{I.12}$$

Estas ecuaciones establecen el nexo entre las propiedades microscópicas (contenidas en q) y las macroscópicas correspondientes (S, U y A).

La función de partición $q = \sum_{k=1} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$ depende de la temperatura.

I.5 Deducción de la ley de distribución de velocidades y de energía de Maxwell-Boltzmann.

Trabajaremos sobre velocidades moleculares en una dirección. Debe recordarse que la probabilidad de hallar moléculas con componentes de velocidad entre v_x y v_x+dv_x (es decir, en el entorno de v_x) es independiente de los posibles valores de las funciones de distribución asociadas con las otras componentes. Si $f(v_x,v_y,v_z)$ es la probabilidad de hallar moléculas con componentes en el entorno de v_x, v_y y v_z, esta independencia en estas probabilidades individuales implica que $f(v_x,v_y,v_z) = f(v_x).f(v_y).f(v_z)$. Por lo tanto, lo que se defina no existencia de direcciones preferenciales, que implica que $f(v_x)=f(-v_x)$.

Sean $N(v_x)dv_x = dN(v_x)$ el número de moléculas con componentes de la velocidad molecular entre v_x y $v_x + dv_x$. Entonces la ecuación $\frac{N_k}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}}{q}$ nos servirá de base para hallar las funciones $f(v_x)$, $f(v_y)$ y $f(v_z)$.

Introduzcamos a través de q(x) a la función de partición asociada a la descripción del movimiento en la dirección x (habrá números similares para las otras dos direcciones en ese espacio de velocidades). Entonces

$$\frac{dN(x)}{N} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{kT}} dv_x}{q(x)}$$

representará la fracción de moléculas con componentes de velocidades entre v_x y $v_x + dv_x$

La función de partición es el resultado de integrar para todos los valores de componentes de velocidades ($-\infty < v_x < \infty$). Como las componentes toman valores de una distribución continua de valores, la suma puede transformarse en una integral.

$$q(x) = \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \cong \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \qquad \textbf{I.13}$$

Esta ecuación puede llevarse a la forma de la ecuación de Poisson, haciendo la siguiente sustitución

$$u^2 = \frac{mv_x^2}{2kT}$$

Luego, $v_x = u.\sqrt{2kT/m} \qquad \Rightarrow \qquad dv_x = \sqrt{\frac{2kT}{m}}du$

Así se obtiene,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = 2\int_0^{\infty} e^{-u^2} du \qquad .$$

Esta es la ***integral de Poisson,*** que ya hemos estudiado y cuyo valor es

$$2\int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}$$

En consecuencia

$$q(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\frac{2\pi\, kT}{m}}$$

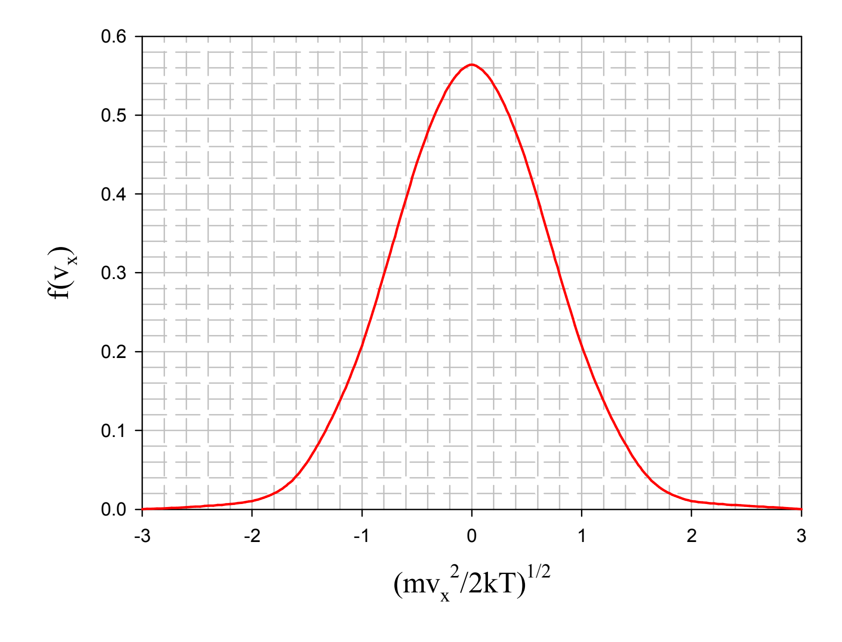
Introduciendo este resultado en $\frac{dN(x)}{N} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x}{q(x)}$, se obtiene

$$\frac{dN(x)}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\, kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

Esta ecuación permite obtener la expresión para la función de distribución de componentes de velocidad, en este caso $f(v_x) = \frac{dN(x)}{N.dv_x}$. Por lo tanto

$$f(v_x) = \frac{dN(x)}{N.dv_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\, kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \qquad \textbf{I.14}$$

La función $f(v_x)$ cumple con la condición de ser par, y su representación corresponde a la campana de Gauss característica estudiada en teoría de errores.



Expresiones equivalentes se encuentran para $f(v_y)$ y $f(v_z)$. Por lo tanto, la probabilidad de hallar moléculas con velocidades comprendidas entre (v_x y v_x + dv_x), (v_y y v_y + dv_y) y (v_z y v_z + dv_z) es $f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y).f(v_z)$, ya que se postula que estos son eventos independientes.

Multiplicando las expresiones de las funciones de distribución asociadas a cada componente, se obtiene

$$f(v_x,v_y,v_z)=\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N.dv_xdv_ydv_z}=\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}$$

o también

$$f(v_x,v_y,v_z)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \qquad \textbf{I.15}$$

Obsérvese que $f(v_x, v_y, v_z)$ es independiente de las componentes y sólo depende de la velocidad molecular

La fracción de moléculas $\delta N(v)/N$ con velocidades comprendidas entre v_x y v_x + dv_x; v_y y v_y + dv_y y v_z y v_z + dv_z es

$$\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv_xdv_ydv_z$$

Pasar de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas, requiere conocer el Jacobiano de la transformación, que en este caso es $v^2.\text{sen}\theta$

$$dv_xdv_ydv_z=v^2 sen\theta.dv.d\theta.d\phi$$

Si se desea conocer la fracción del número total de moléculas que tienen velocidades moleculares (v) entre v y v+dv independientemente de los valores de las componentes, se debe construir el volumen de un casquete esférico, el que está dado por $4\pi\, v^2.dv$. Así se obtiene

$$\frac{dN(v)}{N} = 4\pi\, v^2 \left(\frac{m}{2\pi\, kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv$$

Luego, la función que se desea hallar es

$$f(v) = \frac{dN(v)}{N\, dv} = 4\pi\, v^2 \left(\frac{m}{2\pi\, kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \qquad \textbf{I.16}$$

Que expresa la fracción de moléculas con velocidades entre v y v+dv por unidad de intervalo (dv). Esta es la ley de distribución de velocidades de Maxwell, cuya expresión se obtuvo por un procedimiento alternativo, como se describe en el Capítulo 3.

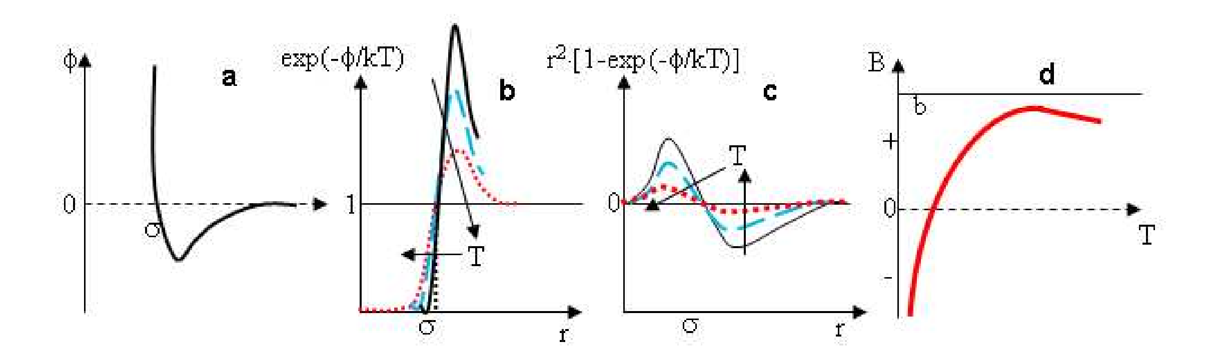
ANEXO II

TEOREMA DEL VIRIAL

ECUACIÓN DE RAYLEIGH PARA EL

SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

$$B_V = 2\pi \, N_0 \int_0^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}} \right) dr$$



Anexo II

Teorema del virial o de la fuerza media – Ecuación de Rayleigh para el segundo coeficiente del virial

II.1 Introducción

Este teorema establece una relación sencilla entre la energía cinética promedio y la energía potencial de un sistema que se caracteriza por realizar movimientos periódicos, y por lo tanto estar caracterizado por un tiempo τ que llamaremos su período. Cada vez que transcurre un período, el sistema vuelve a repetirse.

Consideremos una partícula que se mueve en el espacio describiendo una trayectoria no necesariamente rectilínea. Desde el punto de vista dinámico, para describir a esta partícula se requieren tres coordenadas de posición (descriptas por el vector **r**) y tres de momento (descriptas por el momento lineal **p**).

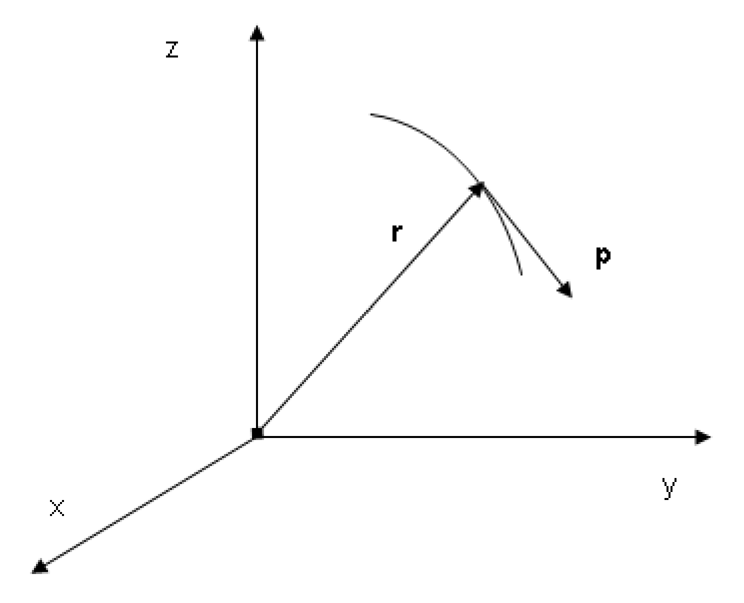


Fig. II.1: *Trayectoria de una partícula visto desde el sistema de coordenadas de laboratorio.*

El vector momento es tangente a la trayectoria. Si existen fuerzas que operan sobre el sistema, entonces la trayectoria no será rectilínea y la velocidad cambiará con la posición relativa a otras con las cuales interactúa.

La posición instantánea de la partícula estará descripta por las coordenadas

x,y,z al tiempo t:

r = x.**i** + y.**j** + z.**k**

donde, **i**, **j** y **k** representan los versores fundamentales. Por su parte, el momento lineal está definido por

p = m.d**r**/dt

Ahora, d**r**/dt es la velocidad instantánea.

Definamos la siguiente función $G(t) = r \cdot p$ de carácter periódico cuyas propiedades debemos analizar.

El carácter periódico exige que G(τ) = G(2.τ), y así sucesivamente, donde τ es el período. Derivemos esta expresión respecto del tiempo. Es fácil verificar que

$$\frac{dG}{dt}=\frac{d(r.p)}{dt}=p\frac{dr}{dt}+r\frac{dp}{dt}$$

Es posible identificar dos grupos de términos en esta relación:

$$p\frac{dr}{dt} = m \cdot \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = 2 \cdot \varepsilon_C ,$$

donde ε_C es la energía cinética de la partícula.

El segundo término está asociado con la fuerza que actúa sobre una partícula k-ésima, pues $F_k = \frac{dp_k}{dt}$

Luego, $\frac{dG}{dt}=2\cdot \varepsilon_{C,k}+r_k \cdot F_k$. Estos dos sumandos cambian en el tiempo. Si ahora, recordando el carácter periódico de G(t), se integra entre 0 y τ, se obtiene

$$G(\tau)-G(0)=0=2\cdot \int_0^\tau \varepsilon_{C,k}dt+\int_0^\tau r_k \cdot F_k \cdot dt$$

El término $\int \varepsilon_{C,k}$ dt puede reemplazarse por el valor promedio temporal de la energía cinética de la k-ésima partícula en el período, mientras que el segundo sumando puede reemplazarse por su promedio temporal.

Esta igualdad conduce a la formulación del teorema en cuestión válido para sistemas que realizan movimientos periódicos:

$$\int_0^\tau \varepsilon_{C,k}dt=-\frac{1}{2}\int_0^\tau r_k \cdot F_k \cdot dt \qquad \textbf{II.1}$$

La primer integral es la energía cinética promedio en el período de la k-ésima partícula. De esta manera,

$$< \varepsilon_{C,k} >= -\frac{1}{2} < r_k \cdot F_k > \qquad \textbf{II.2}$$

Como la fuerza es el gradiente de un potencial ϕ, es decir, **F = - grad(ϕ),** se debe cumplir

$$< \varepsilon_{C,k} >= \frac{1}{2} < r_k \cdot grad(\phi) > \qquad \textbf{II.3}$$

Consideremos por simplicidad un sistema donde el potencial tiene simetría central (omitiremos el subíndice k en los ejemplos siguientes), $\phi = k \cdot r^n$. Este potencial depende solamente de la distancia y no de las orientaciones relativas. Entonces

$$grad\,(\phi) = n \cdot k \cdot r^{n-1}.$$

Reemplazando en el término < r.**grad(ϕ)** > de la Ec. II.3 se obtiene,

$$< r \cdot grad(\phi) >=< n \cdot r \cdot k \cdot r^{n-1} >= n \cdot < \phi >$$

Luego

$$<\varepsilon_C>=\frac{n}{2}<\phi>$$

Este resultado, establece que en un sistema donde existan movimientos cerrados, de carácter periódico, la energía cinética de traslación promediada en el tiempo es proporcional a la energía potencial, ambas magnitudes promediadas temporalmente. Esta expresión describe el llamado ***teorema del virial***.

Consideremos un tratamiento clásico de la energía de un electrón en el nivel 1s, tal como lo propone el modelo de Bohr. El potencial $\phi = -\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$.

Luego, n = -1. Reemplazando en la expresión del teorema en cuestión,

$$<\varepsilon_C>=-\frac{1}{2}<\phi>$$

La energía total ε de este sistema mecánico será la suma de la energía cinética y de la energía potencial, que promediada temporalmente será

$$\varepsilon = <\varepsilon_C> + <\phi> = \frac{1}{2} <\phi> = -\frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Cuando un sistema consta de un número muy grande de partículas, N, entonces se hace necesario generalizar el teorema. Así,

$$G(t) = \sum_{k=1}^{N} r_k \cdot p_k$$

La suma se extiende sobre todas las partículas del sistema. Luego,

$$\frac{dG}{dt} = 2 \cdot \sum \varepsilon_{C,k} + \sum r_k \cdot F_k$$

Promediando en el tiempo que corresponde a un período,

$$\sum <\varepsilon_{C,k}> = <\varepsilon_C> = -\frac{1}{2} \sum <r \cdot F> \qquad \textbf{II.4}$$

Ahora podemos introducir el promedio sobre el conjunto de partículas, $\sum <\varepsilon_{C,k}> = <\varepsilon_C>$.

La forma que adopta el virial permite describir un sistema en equilibrio donde existen fuerzas resultantes de interacciones. Este es el caso de los gases, pero es aplicable también a la fase líquida o sólida.

II.2 Aplicación del teorema del virial a gases

Las moléculas del gas están en movimiento constante y caótico, de manera que no existen direcciones preferenciales en sus movimientos. Estas partículas interactúan mutuamente y con las paredes del recipiente, y estas contribuciones deben quedar reflejadas en el término $\sum <r \cdot F>$.

En efecto, este término puede descomponerse en dos contribuciones significativas, las que resultan de las interacciones de cada molécula con las paredes del recipiente y de las que resultan de la existencia de fuerzas de interacción atractivas y repulsivas, que están descriptas en términos propios de la energía potencial para dos cuerpos, tres cuerpos, etc.

Escribamos ahora

$$\sum <r_k \cdot F_k> = \left(\sum <r \cdot F>\right)_{pared} + \left(\sum <r \cdot F>\right)_{intermoleculares}$$

El primer sumando puede analizarse sobre la base de las fuerzas que actúan sobre las partículas cuando colisionan contra las paredes. En efecto, recordando que **r**.**F** corresponde al producto escalar de ambas magnitudes

$$\left(\sum <r \cdot F>\right)_{pared} = \sum \left(x \cdot F_x + y \cdot F_y + z \cdot F_z\right) = \sum <x \cdot F_x> + \sum <y \cdot F_y> + \sum <z \cdot F_z>$$

Consideremos uno de los sumandos. En la siguiente figura se muestra la contribución resultante de una colisión de una molécula contra el plano (xz) perpendicular a la dirección y, dando lugar a la aparición de una fuerza F_y que se opone al movimiento de la partícula en cuestión, obligándola a retornar al seno del gas como consecuencia del choque

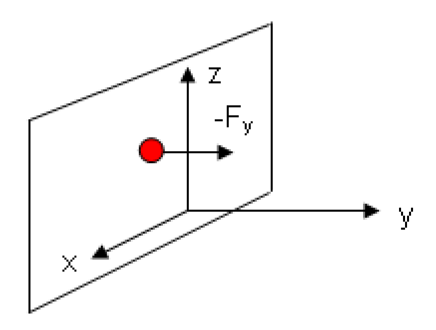


Fig. II.2: *Fuerza resultante de la colisión de la partícula contra el plano xz.*

Recordando que la presión es la fuerza que en promedio ejercen las moléculas por unidad de área y de tiempo,

$$\left(\sum <y \cdot F_y>\right) = -\left(\sum <y \cdot x \cdot z \cdot p>\right) = -pV$$

Luego, considerando las otras dos direcciones, se debe verificar

$$\left(\sum <r \cdot F>\right)_{pared} = -3 \cdot pV$$

Como hemos visto en el Capítulo 3 y en el Anexo I, la energía cinética promedio de las moléculas del gas cumple con el teorema de equipartición de la energía. Luego para un mol, $<\varepsilon_C> = \frac{3}{2} N_0 \cdot kT$. Reemplazando se obtiene

$$\frac{3}{2}N_0kT = -\frac{3}{2}\cdot pV - \frac{1}{2}\left(\sum <r\cdot F>\right)_{intermolecular}$$

Reordenando, y dividiendo por $\frac{3}{2}N_0kT$ e introduciendo el factor Z,

$$Z = \frac{pV}{N_0kT} = 1 + \frac{1}{3}\left(\sum <r\cdot F>\right)_{intermolecular} \quad \textbf{II.5}$$

Esta expresión es la justificación teórica para el desarrollo del virial del factor de compresibilidad en términos del potencial de interacción que está en el segundo término de esta igualdad.

En general, será posible describir la importancia de las contribuciones intermoleculares expresando esta suma en términos de las interacciones entre pares, grupos de tres partículas, cuatro, etc. El peso de cada una de estas contribuciones crecerá con la densidad del medio. Simbólicamente podemos escribir,

$$\left(\sum <r\cdot F>\right)_{intermolecular} = \left(\sum <r\cdot F>\right)_{pares} + \left(\sum <r\cdot F>\right)_{tripletes} + \ldots$$

Las contribuciones entre pares dependerá de la primera potencia en la densidad, la contribución entre grupos de tres partículas dependerá de la segunda potencia de la densidad, etc, de manera que ahora

$$Z = 1 + \frac{1}{3N_0kT}\left(\sum <r\cdot F>\right)_{pares} + \frac{1}{3N_0kT}\left(\sum <r\cdot F>\right)_{tripletes} + \ldots \quad \textbf{II.6}$$

resulta ser la expresión teórica general para el desarrollo del virial.

A bajas y/o moderadas presiones, solamente los dos primeros términos de este desarrollo serán significativos,

$$Z = 1 + \frac{1}{3N_0kT}\left(\sum <r\cdot F>\right)_{pares} + \ldots$$

Ahora es necesario escribir esta suma de manera que sea posible hallar la

expresión para el segundo coeficiente del virial.

Si se elige una partícula, y se la designa como 1, entonces, habrá tanto como N-1 pares que esta puede formar con las restantes moléculas presentes en el gas. Para la partícula que designaremos como 2, tendremos tantos como N-2 pares, debido a que la interacción entre las moléculas 1 y 2 fue contada en la suma previa. En general, podríamos escribir

$$\left(\sum < r \cdot F >\right)_{pares} = \sum_{k>1} < r_{1,k} \cdot F_{1,k} > + \sum_{k>2} < r_{2,k} \cdot F_{2,k} > + ...$$

Esta suma de N términos (tantos como moléculas se hallen en la fase gaseosa, puede reescribirse de una forma más sencilla. Todos estos términos son idénticos desde el punto de vista matemático, lo que simplifica esta notación.

$$\left(\sum_i \sum_k < r \cdot F >\right)_{pares} \approx \frac{N}{2}\left(\sum_{k>1} < r_{1,k} \cdot F_{1,k} >\right)$$

El factor ½ permite descontar las interacciones entre pares idénticos (observar que ahora eliminamos el subíndice en los términos de la suma de N términos similares).

Con esta definición, resulta que

$$Z = 1 + \frac{N}{6kT} \sum_{pares} < r \cdot F > + ... \qquad \textbf{II.7}$$

Si se introduce el gradiente de potencial, admitiendo por simplicidad que el campo de potencial tiene simetría esférica

$$Z = 1 - \frac{N}{6kT} \sum_{pares} \langle r \frac{\partial \phi}{\partial r} \rangle + ... \qquad \textbf{II.8}$$

II.3 Ecuación de Rayleigh y segundo coeficiente del virial

Consideremos una partícula sobre la cual se fija un sistema de coordenadas.

Si se supone que el potencial de interacción intermolecular sólo depende de la distancia de separación entre las moléculas, será posible calcular el número de pares en cualquier elemento de volumen de un casquete esférico de radio limitado entre r y r+dr.

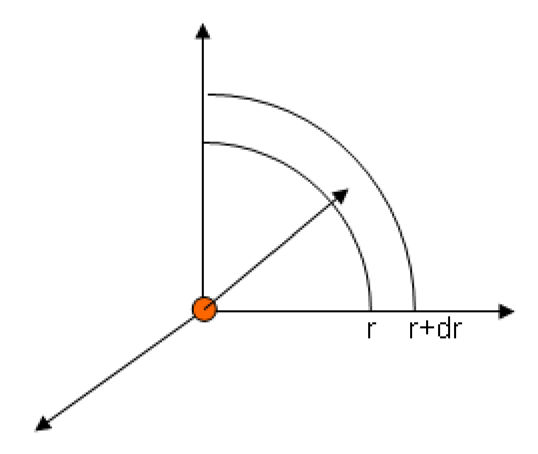


Fig. II.3: *Sistema de coordenadas centrada en una partícula.*

Sea ϕ el valor del potencial en ese elemento de volumen. Si ñ(r) = N(r)/V es la densidad de moléculas a esa distancia y $ñ_0 = N_0/V$ es la densidad del medio, entonces será posible calcular cuál es el número de moléculas ñ(r) recurriendo a la ecuación de Boltzmann

$$\tilde{n} = \tilde{n}_0 \cdot e^{-\frac{\phi}{kT}}$$

Obsérvese que el comportamiento de ñ(r) está gobernado por la forma del potencial. En efecto, si r < d (la medida del tamaño molecular), el potencial se vuelve prácticamente infinito, y la chance de que se establezca un par a esas distancias es nulo.

Por otro lado, cuando $r \to \infty$, el potencial tiende a cero y $ñ(r) = ñ_0$, la densidad molecular del medio. En consecuencia, esta ecuación describe adecuadamente el comportamiento de la densidad de moléculas.

Si $4.\pi.r^2.dr$ es el volumen de este casquete esférico, el producto $ñ(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr$, representa el número de pares promedios a esta distancia. La contribución al virial de los pares posibles en ese elemento de volumen par con el peso $r.\partial\phi/\partial r$ será

$$\sum_{pares} \left(\tilde{n}(r)\, 4\pi\, r^2\, dr\right)\left(r \frac{\partial \phi}{\partial r}\right)$$

Como el número N_0 de partículas es muy grande, la suma puede convertirse en una integral introduciendo la expresión previa.

$$\frac{N}{2}\sum_{pares}\left(\tilde{n}(r)\,4\pi\,r^2\,dr\right)\left(r\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)\;\rightarrow\;\frac{N}{2}\int_0^\infty \tilde{n}(r)\,4\pi\,r^2\left(r\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)dr$$

Introduciendo la expresión de Boltzmann para ñ(r), se obtiene

$$\frac{N}{2}\int_0^\infty \tilde{n}(r)\,4\pi\,r^2\left(r\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)dr=\frac{2\pi\,N_0^2}{V}\int_0^\infty\left(r\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)\cdot r^2\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\,dr$$

Reemplazando este término en la expresión teórica para Z, se obtiene

$$Z=1-\left[\frac{2\pi\,N_0}{3kT}\int_0^\infty r^3\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\cdot\left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)\cdot dr\right]\frac{1}{V}$$

El término $(\partial\phi/\partial r)dr = d\phi$, y en consecuencia

$$Z=1-\left[\frac{2\pi\,N_0}{3kT}\int_0^\infty r^3\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\cdot d\phi\right]\frac{1}{V} \qquad \textbf{II.9}$$

La integral $\frac{1}{3kT}\int_0^\infty r^3\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\cdot d\phi$ puede resolverse por partes, para lo que conviene introducir los términos siguientes: $u = r^3$ y $dv = \exp(-\phi/kT)\,d\phi$. Por lo tanto el resultado de la integración por partes conduce a la siguiente relación,

$$\frac{1}{3kT}\int_0^\infty r^3\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\cdot d\phi=\frac{1}{3}r^3\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\Bigg|_0^\infty-\int_0^\infty r^2\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\cdot dr$$

Todo potencial responde a las siguientes condiciones en los límites $0 < r < \infty$

$$\phi\begin{cases}\infty \text{ cuando } r \to 0\\[2ex] 0 \text{ cuando } r \to \infty\end{cases}$$

Debe observarse que el resultado $3\int_0^\infty r^2 dr$ tiene, en sus límites, el mimo comportamiento que $r^3\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\Big|_0^\infty$. Luego, la integral que nos interesa resolver resulta ser equivalente a

$$\frac{1}{3kT}\int_0^\infty r^3\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\cdot d\phi\approx\int_0^\infty r^2 dr-\int_0^\infty r^2\,e^{-\frac{\phi}{kT}}\cdot dr=\int_0^\infty r^2\left(1-e^{-\frac{\phi}{kT}}\right)dr$$

El factor de compresibilidad teórico tiene ahora la forma

$$Z = 1 + \left[2\pi\, N_0 \int_0^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}} \right) dr \right] \frac{1}{V} \qquad \textbf{II.10}$$

Sabemos que Z=1+B_V.1/V a bajas densidades. Por comparación El término entre corchetes es el segundo coeficiente del virial B_V.

$$B_V = 2\pi\, N_0 \int_0^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}} \right) dr \qquad \textbf{II.11}$$

Esta es la ***ecuación de Rayleigh*** para el segundo coeficiente del virial, donde el potencial de interacción entre pares está explícitamente incluido.

II.4 Aplicaciones de la ecuación de Rayleigh a gases

La gran utilidad de la Ec. II.11 es la de generar una expresión para el segundo coeficiente del virial a partir del conocimiento del potencial de interacción intermolecular. A continuación, se discuten algunos ejemplos y las conclusiones correspondientes.

II.4.1 Gas ideal

Como hemos discutido en varias ocasiones, en un gas ideal no existen fuerzas intermoleculares, ni atractivas ni repulsivas. Por lo tanto

$$\phi = 0 \ \forall \text{ todo valor de r}$$

Reemplazando este valor en la ecuación de Rayleigh, resulta como era de esperar, que el segundo coeficiente del virial es nulo a toda temperatura.

$$B_V = B_2 = 0 \qquad \forall \text{ toda T}$$

II.4.2 Gas de esferas duras o rígidas

El potencial que describe este tipo de gas tiene el siguiente comportamiento.

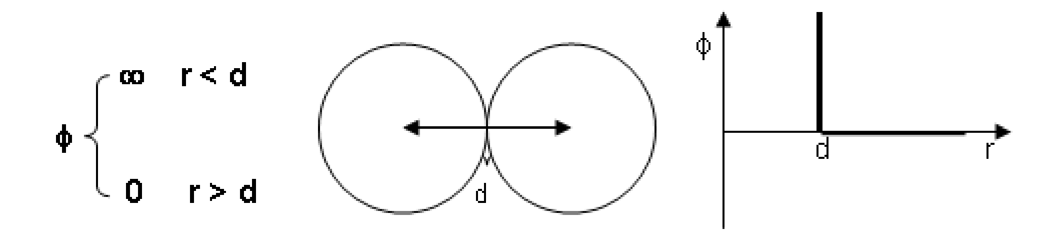


Fig. II.4: *Potencial de interacción para esferas duras sin atracción.*

En la Fig. II.4, *d* es una distancia característica que se asociará con el tamaño de la molécula. Este potencial es completamente repulsivo (no existen fuerzas de atracción), y la distancia σ se asociará con el diámetro de una esfera dura. El modelo indica que existe una región del espacio alrededor de ***cada par*** de moléculas que no es accesible al centro de masas de cada una de ellas. El comportamiento de este potencial como función de la distancia de separación entre las moléculas puede observarse en la figura indicada sobre este parágrafo.

Como este potencial tiene distintas dependencias con la distancia, la integral debe resolverse considerando esta dependencia, tal como se muestra a continuación.

$$B_V = 2\pi\, N_0 \int_0^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}}\right) dr = 2\pi\, N_0 \int_0^{d} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}}\right) dr + 2\pi\, N_0 \int_d^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}}\right) dr$$

La primera integral se extiende entre 0 y d. En esa región, considerando el valor del potencial, el término exp(-ϕ/kT) = 0. La resolución de esta integral da como resultado:

$$2\pi\, N_0 \int_0^{d} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}}\right) dr = 2\pi\, N_0 \int_0^{d} r^2 \cdot dr^2 = \frac{2}{3}\pi\, N_0 \cdot d^3 \qquad \textbf{II.12}$$

Observe que si se introduce el volumen de una molécula $v_{molécula}$, y recordando que d es el doble del radio molecular, el resultado de la integración, $\frac{2}{3}\pi\, N_0 \cdot d^3$, puede reescribirse

$$\frac{2}{3}\pi\, N_0 \cdot d^3 = 4 \cdot N_0 v_{molecular}$$

La segunda integral es idénticamente nula en regiones mayores que, ya que en este modelo no existen fuerzas de atracción. Por lo tanto, el factor de compresibilidad teórico adopta la forma

$$Z = 1 + (4.N_0.v_{molecular})/V_m$$

Este desarrollo es equivalente al que obtuviéramos para un gas de esferas duras a bajas presiones Z = 1 + b/V_m. Por comparación directa, la expresión para el covolumen que surge de este análisis es la siguiente

$$b = 4 \cdot N_0 v_{molecular} \qquad \textbf{II.13}$$

Esta es la razón por la que el volumen molecular se asoció indirectamente con la existencia del potencial de repulsión intermolecular.

Una extensión natural de este modelo es incorporarle una contribución atractiva al potencial. Este nuevo potencial se denomina de "*esferas duras atractivas*", que se discute a continuación.

II.4.3 Potencial de esferas duras atractivas. Interpretación cualitativa del potencial base para el modelo de gas de van der Waals (potencial de esferas duras atractivas)

El potencial intermolecular que describe a las moléculas de un gas de van der Waals tiene el siguiente comportamiento.

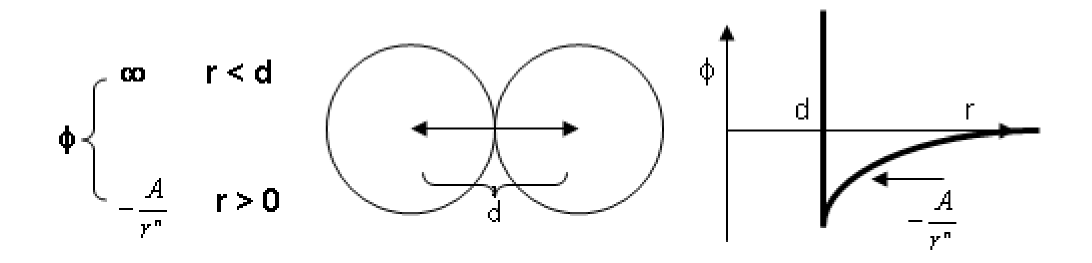


Fig. II.5: *Potencial de interacción para esferas duras atractivas.*

La forma de este potencial de atracción caracteriza a la interacción del tipo de London (dipolos inducidos) o de dispersión donde el exponente n = 6.

La forma de este potencial de atracción es consistente con la evidencia experimental. En el caso de considerar que las fuerzas de interacción son del tipo de London o de dispersión, el exponente n = 6. Consideraremos este valor para la resolución de las integrales.

A diferencia del potencial discutido previamente, ahora las trayectorias de las moléculas no serán rectilíneas y las velocidades de las partículas no serán constantes debido al proceso de conversión de energía cinética en potencial y viceversa. En el caso de un potencial de esferas duras sin potencial atractivo, las trayectorias en el seno del gas son rectilíneas a menos que las partículas colisionen.

La ecuación de Rayleigh debe resolverse integrando la misma en las dos

regiones de potencial.

$$B_V = 2\pi\, N_0 \int_0^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}}\right) dr = 2\pi\, N_0 \int_0^{d} r^2 \left(1 - e^{-\frac{\phi}{kT}}\right) dr + 2\pi\, N_0 \int_d^{\infty} r^2 \left(1 - e^{\frac{A}{d^6\, kT}}\right) dr$$

La primera integral tiene la misma solución que la hallada para el potencial de esferas duras sin atracción.

$$B_V = b + 2\pi\, N_0 \int_d^{\infty} r^2 \left(1 - e^{\frac{A}{d^6\, kT}}\right) dr \qquad \textbf{II.14}$$

La segunda integral toma la siguiente forma; puede tratarse considerando que el potencial de interacción intermolecular es menor que la energía térmica, esto es $A/r^6 < kT$. Esta consideración permite desarrollar el integrando en una serie del tipo $1+x+x^2/2!+...$, con $x = \frac{A}{r^6\, kT}$. Podemos quedarnos con los dos primeros términos, conduciendo a

$$\int_d^{\infty} r^2 \left(1 - e^{\frac{A}{r^6\, kT}}\right) dr = \int_d^{\infty} r^2 \left(\frac{A}{r^6\, kT}\, dr\right) = \frac{1}{kT} \int_d^{\infty} \left(\frac{A}{r^4}\, dr\right) = \frac{A}{3\, d^3\, kT}$$

Reemplazando, se obtiene la siguiente expresión para Bv

$$B_V = b - \frac{2\pi\, N_0}{3 \cdot kT} \frac{A}{d^3}$$

Si se multiplica y se divide por el número de Avogadro, $N_0.k=R$ y por d^3, se obtiene

$$B_V = b - \frac{2\pi\, N_0^2\, d^3}{3 \cdot RT} \frac{A}{d^6} \qquad \textbf{II.15}$$

Esta expresión es la forma del segundo coeficiente del virial si la constante a se escribe como

$$a = \frac{2\pi\, N_0^2\, d^3}{3} \frac{A}{d^6}$$

De esta forma, el segundo coeficiente del virial en términos de magnitudes microscópicas se expresa como

$$B_V = \frac{2\pi\, N_0^2\, d^3}{3} - \frac{2\pi\, N_0^2\, d^3}{3} \frac{A}{d^6} \frac{1}{RT}$$

En términos de este potencial, se puede demostrar que las constantes a y b de

Van der Waals toman la forma

$$a = \frac{2}{3}\pi N_0^2 \frac{A}{d^3}$$

$$b = 2\pi N_0 \frac{d^3}{3}$$

Introduciendo el covolumen b en la expresión de la constante a se obtiene

$$a = b.N_0 \frac{A}{d^6}$$

Obsérvese que el factor A/d^6 es el valor absoluto del potencial de interacción atractivo a la distancia de contacto entre las moléculas. Llamando $|\varepsilon_{atrac}(d)|$ a este valor, se observa que

$$a = b.N_0 |\varepsilon_{atrac}(d)|$$

Como puede apreciarse, hay dos factores interrelacionados que determinan el valor de la constante a del modelo, a saber, el tamaño de la partícula y el valor del potencial atractivo a esa distancia.

Esta interrelación puede comprenderse sobre la base de las llamadas fuerzas de dispersión de London.

La experiencia muestra que una sustancia no polar en presencia de un campo eléctrico estático puede polarizarse. Esto se debe a que estos electrones más externos son susceptibles de experimentar una redistribución de la carga dando lugar a esta polarización y la generación de un momento dipolar que existe mientras exista ese campo eléctrico. La intensidad del momento dipolar inducido es mayor cuanto mayor sea el tamaño de la partícula. La extensión de la polarización se mide a través de la polarizabilidad molecular α.

Las fuerzas de London dependen de la facilidad con que las moléculas se polarizan una en presencia de la otra y este proceso depende de la extensión con las cargas se redistribuyen para generar un dipolo instantáneo y del tiempo en el que las moléculas estén interactuando, el que a su vez depende de la energía cinética de las partículas.

A mayor tamaño molecular, los electrones más externos experimentan un mayor apantallamiento de las cargas positivas de los núcleos en la molécula o en el átomo.

Esto tiene como consecuencia que los dipolos inducidos se acoplen y la intensidad de esta interacción crece, disminuyendo la energía potencial del par. En la Fig. II.6 se esquematizan dos comportamientos para dos sustancias distintas, y en la Tabla II.1 se presentan resultados de a/b, ε(d) y otras magnitudes físicas propias de distintos gases para comprender estos comportamientos.

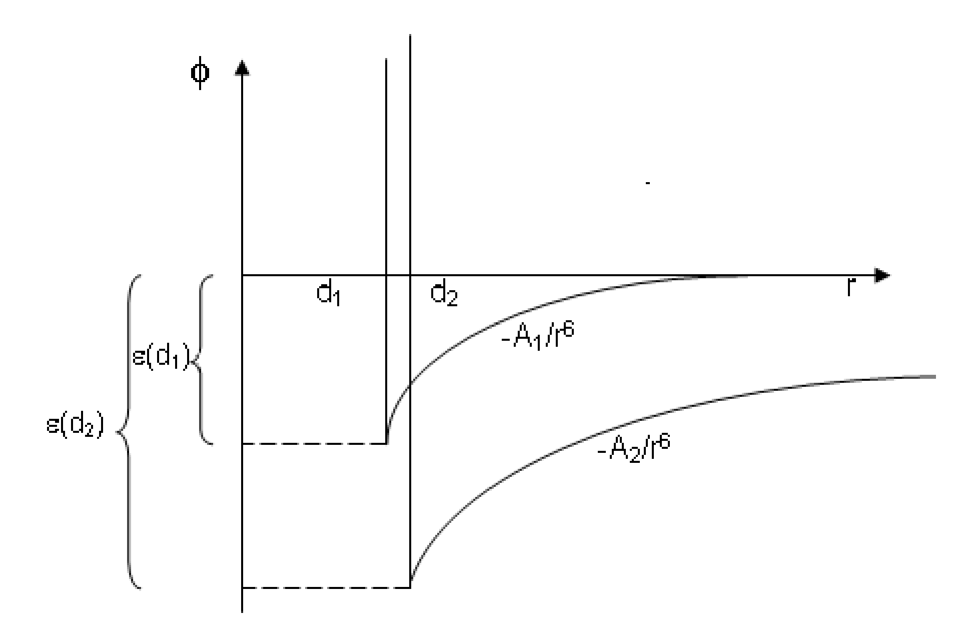


Fig. II.6: *Comparación de dos curvas de energía potencial para dos gases con $A_1<A_2$. En el gas 2 las moléculas experimenta fuerzas de atracción mayores y por lo tanto la energía potencial disminuye en una mayor extensión que en el gas 1.*

De estos gráficos, se concluye que la constante ***a*** será mayor en el caso de la partícula cuyo potencial atractivo es $–A_2/r^6$. A mayor tamaño, mayor polarizabilidad molecular (α) y por lo tanto mayor es el valor de la constante A.

Las consecuencias de estas diferencias se observarán en algunas propiedades físicas. Así debe esperarse

- ✓ Una mayor temperatura de Boyle para el gas número 2 comparado con el número 1. En efecto, para el gas de van der Waals, esta temperatura queda definida como T_B = a/Rb. En términos del potencial de interacción a la distancia ***d***, tendremos

$$T_B = \frac{a}{Rb} = \frac{N_0}{R}\left|\varepsilon_{atrac}(d)\right| = \frac{\left|\varepsilon_{atrac}(d)\right|}{k}$$

Con respecto a la temperatura crítica, $T_{C2} > T_{C1}$, ya que $T_C = \frac{8}{27} T_B$. Luego

$$T_C = \frac{8}{27} \frac{|\varepsilon(d)|}{k}$$

- ✓ Una mayor temperatura de ebullición normal y consecuentemente una mayor entalpía de vaporización.

En la Tabla II.1 se resumen estas conclusiones comparando valores calculados de |ε(d)| y de |ε(d)|/k con magnitudes experimentales de energía y de temperaturas.

Tabla II.1: *Correlaciones entre propiedades físicas basadas en el potencial asociado al modelo de gas de van der Waals.*

	a/ L^2.atm. mol^{-2}	b cm^3. mol^{-1}	N_0|ε(d)| kJ. mol^{-1}	T_C/K	T_B/K	T_e/K	ΔH_{vm}/ kJ. mol^{-1}	$10^{24}\alpha$/ cm^3	10^{24}. 4/3 $\pi(d/2)^3$/ cm^3
He	0,03412	23,7	0,145	5,21	22,64	4,22	0,084	0,204	9,84
Ne	0,2107	17,09	1,26	44,44	122,1	87,3	6,51	0,393	7,92
Ar	1,345	32,19	4,23	150,7	401,5	121,4	9,68	1,626	13,4
Kr	2,318	39,78	5,91	209,4	575,0	164,4	13,42	2,456	16,51
Xe	4,194	51,05	8,33	289,8	768,0	165	12,6	2,999	21,19
H_2	0,2444	26,61	0,929	33,23	110,0	20,38	0,916	0,8023	11,05
O_2	1,360	31,83	4,33	154,8	405,9	90,18	6,82	1,561	13,21
N_2	1,390	39,13	3,60	126,3	327,4	77,35	5,6	1,734	16,24
CO_2	3,592	42,67	7,80	304,2	714,8	194,6	25,28	2,594	17,71
CH_4	2,253	42,78	5,33	190,6	510	111,7	8,18	2,699	17,75

Como puede apreciarse, el modelo reproduce cualitativamente las tendencias experimentales observadas.

El segundo coeficiente del virial en términos de los parámetros moleculares queda expresado de la siguiente forma

$$B_V = b - \frac{a}{RT} = b.\left(1 - \frac{a}{b.RT}\right) = \left(2\pi N_0 \frac{d^3}{3}\right)\left(1 - \frac{|\varepsilon(d)|}{k.T}\right) \quad \textbf{II.16}$$

Esta ecuación contiene la fundamentación de la ley de los estados correspondientes.

En efecto, la temperatura reducida es equivalente a comparar el comportamiento térmico del sistema en condiciones normalizadas de potencial de interacción atractivo.

$$T_r = \frac{27}{8}\frac{k.T}{|\varepsilon(d)|}$$

El segundo coeficiente del virial reducido (B_{Vvr} = B_V/V_c) cumple con la ley de los estados correspondientes, ya que $B_{V,r} = \frac{1}{3}.\left(1-\frac{8}{27.T_r}\right)$.

Este resultado complementa la discusión realizada sobre esta ley empírica y el modelo de van der Waals ya analizado.

II.4.4 Potencial de pozo rectangular

Este potencial cumple con los siguientes requisitos.

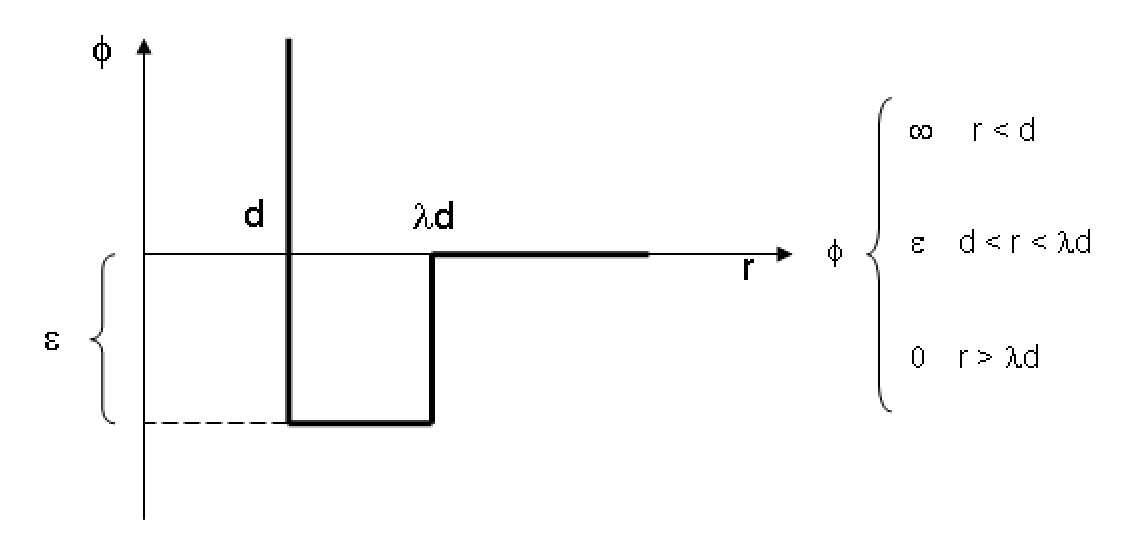


Fig. II.8: *Potencial de pozo rectangular*.

Este potencial se conoce como “potencial de pozo rectangular” y suele aplicarse en algunos sistemas de interés en fase líquida además de la fase gaseosa.

Recurriendo a la ecuación de Rayleigh

$$B_V = 2\pi\, N_0\int_0^\infty r^2\left(1-e^{-\frac{\phi}{kT}}\right)dr = 2\pi\, N_0\left\{\int_0^d r^2\left(1-e^{-\frac{\phi}{kT}}\right)dr + \int_d^{\lambda d} r^2\left(1-e^{\frac{A}{d^6 kT}}\right)dr + \int_{\lambda d}^\infty r^2\left(1-e^{\frac{A}{d^6 kT}}\right)dr\right\}$$

La resolución de cada integral conduce a la expresión

$$B_V = \frac{4}{3}\pi\, N_0\, d^3 \cdot \left[1 + \left(\lambda^3 - 1\right)\cdot\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)\right] \qquad \textbf{II.17}$$

Es interesante observar que la representación del segundo coeficiente del virial reducido que se muestra en la Fig. 4.10 puede ser ajustado por la siguiente expresión, resultado de un análisis de regresión no lineal:

$$\frac{B_V}{V_C} = 0.45 \cdot \left[3{,}38 - 2{,}38 \times e^{\frac{0{,}94}{T_r}}\right] \qquad \textbf{II.18}$$

La comparación entre estas dos últimas expresiones es inmediata, si se identifican los siguientes parámetros del ajuste no lineal con aquéllos resultantes del modelo:

$4/3\ \pi\ N_0\ d^3 = 0{,}447\ V_C$

$\varepsilon = -\ 0{,}936.k.T_C$

$\lambda = 1{,}5$

En la Fig. II.9 se muestra el comportamiento experimental comparado con la predicción basado en la Ec. II.17 empleando los parámetros indicados previamente.

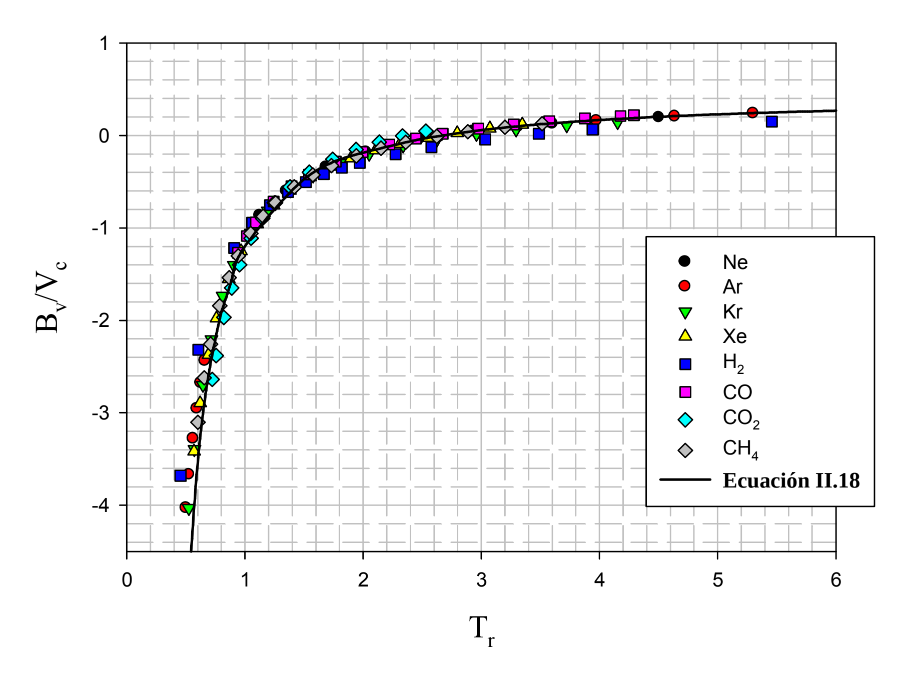


Fig. II.9: *Ajuste del segundo coeficiente del virial reducido Bv/Vc versus la temperatura reducida para distintas sustancias sobre la base del modelo de pozo rectangular.*

Finalmente, el potencial de Lennard-Jones puede incorporarse en el análisis de

la ecuación de Rayleigh, pero el tratamiento, aunque factible, escapa a los objetivos de este texto.

II.5 Análisis del comportamiento de los factores que están presentes en la ecuación de Rayleigh. Concepto de función de distribución radial g(r)

Este análisis permite realizar algunas comparaciones sencillas entre los distintos tipos potenciales, incluyendo el potencial de Lennard-Jones sin resolver las ecuaciones.

En la ecuación de Rayleigh aparece un término, exp(-ε/kT) que mide la probabilidad de hallar una segunda partícula a una distancia r de una de referencia. Este parámetro se asociará con una función que jugará un papel muy importante en la descripción de las propiedades estructurales de la fase líquida que se conoce como función de distribución radial, g (r).

En la ecuación de Rayleigh es posible analizar con cierto detalle el integrando

$$r^2\left(1-e^{-\frac{\phi}{kT}}\right)$$

En esta expresión se analizaran el potencial ϕ, el factor de probabilidad asociado con la exp(-ϕ/kT), y el integrando en si mismo.

Analizaremos gráficamente el comportamiento cada uno de ellos para los distintos modelos de potencial;

II.5.1: Potencial de esferas duras sin atracción

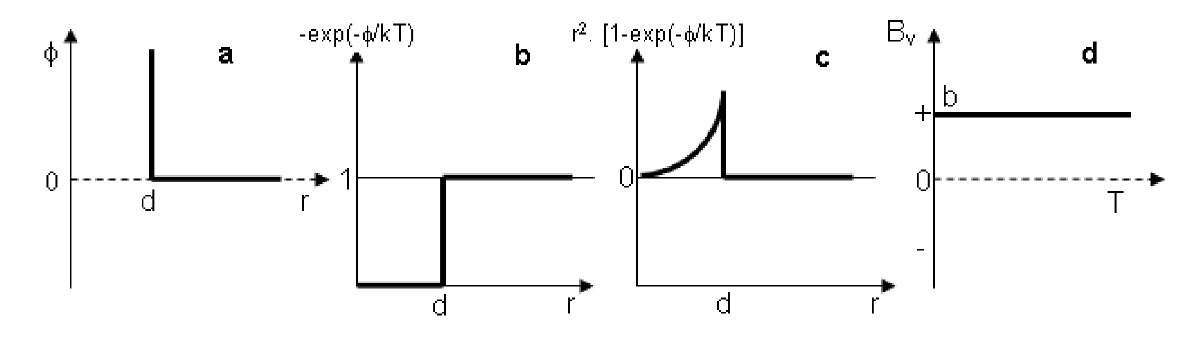


Fig. II.10: *Comportamiento de los términos presentes en la ecuación de Rayleigh para un potencial de esferas duras sin atracción.*

En la Fig. II.10 se detallan los comportamientos de los factores presentes en la ecuación de Rayleigh (Ec. II.11).

En la Fig. II.10**a** se muestra el comportamiento del potencial. En la figura **b** se presenta como es la medida de la probabilidad de hallar una partícula a la distancia r de una de referencia. Por el tipo de potencial, la "probabilidad" de hallarla a distancias menores que *el diámetro molecular* es nula por el hecho que éstas no pueden interpenetrarse, y como no existen fuerzas de atracción, la chance de hallarla a r > *d* está dada directamente por el $ñ_0$, es decir, por el número de moléculas existentes en la unidad de volumen. La figura **c** muestra el comportamiento del integrando y puede observarse que éste crece hasta un valor máximo para luego caer abruptamente. Este comportamiento conduce a la definición del covolumen que se identifica inmediatamente con el segundo coeficiente del virial (figura **d**).

II.5.2: Potencial de esferas duras con atracción

De manera similar a la previa, la Fig. II.11**a** muestra el comportamiento del potencial de esferas duras atractivas.

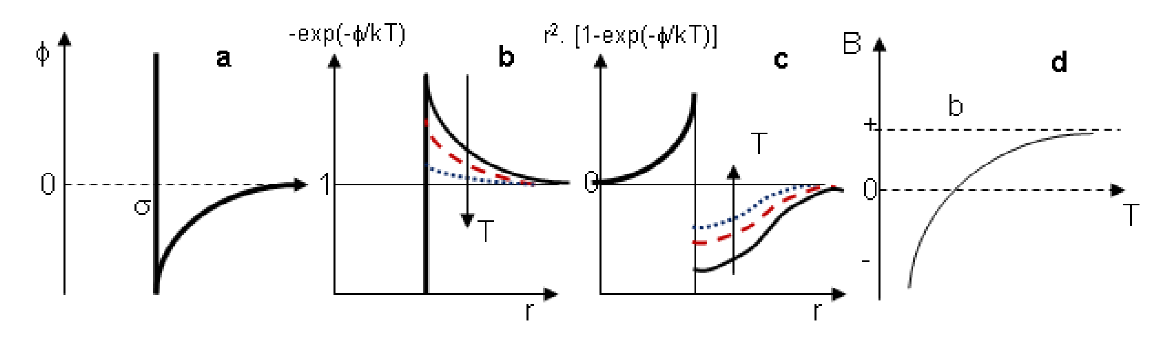


Fig. II.11: *Comportamiento de los términos presentes en la ecuación de Rayleigh para un potencial de esferas duras sin atracción.*

En la figura **b** se presenta como es la medida de la probabilidad de hallar una partícula a la distancia r de una de referencia. De manera similar al caso previo, la "probabilidad" de hallarla a distancias menores que ***d*** es nula por el hecho que éstas no pueden interpenetrarse. Pero ahora, en este modelo de potencial, existen fuerzas de atracción. Por lo tanto la chance de hallar un número local de moléculas en el entorno de la de referencia es superior a la medida del

número de moléculas existentes en la unidad de volumen $ñ_0$. Esta chance disminuye a medida que nos alejamos de la partícula de referencia. Sin embargo, hay un factor que afecta esta probabilidad ya que hay que considerar la energía térmica kT. Al incrementar la temperatura, el número local de moléculas disminuye acercándose al valor de $ñ_0$ a medida que T se incrementa. A temperaturas elevadas, el comportamiento se asemeja al de las esferas duras sin atracción. La figura **c** muestra el comportamiento del integrando y puede observarse que éste crece hasta un valor máximo para luego sufrir un cambio abrupto a la temperatura de trabajo. Luego se observa un crecimiento del integrando hasta que se anula a $r\rightarrow\infty$, resultado compresible si se tiene en cuenta que el potencial tiende a cero en ese límite. Cómo influyen estos factores se ven reflejados en la dependencia del segundo coeficiente del virial (figura **d**) con la temperatura. En este modelo de potencial da cuenta de la temperatura de Boyle.

II.5.3: Potencial de Lennard-Jones

La solución de la Ec. II.11 introduciendo el potencial de Lennard-Jones presenta algunas dificultades analíticas que requieren de un análisis que no presentaremos en este texto. Sin embargo, los factores de la Ec. II.11 pueden ser analizados y los comportamientos esperados se muestran en la Fig. II.12.

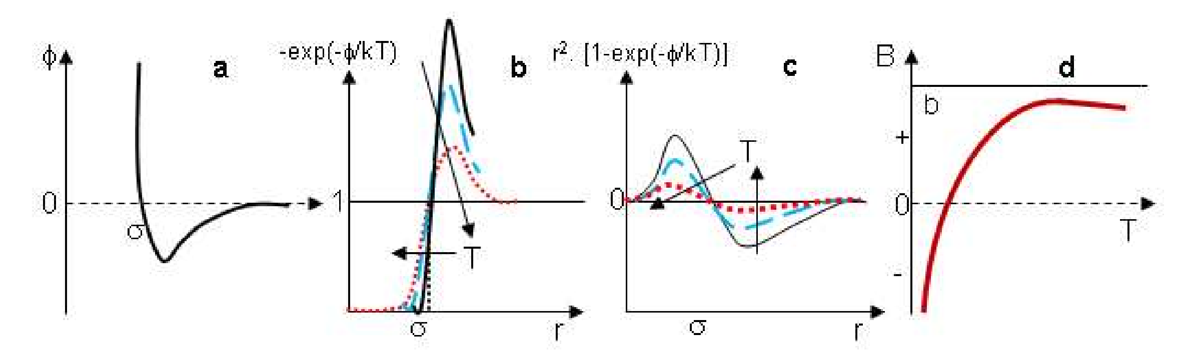


Fig. II.12: *Comportamiento de los términos presentes en la ecuación de Rayleigh para un potencial de Lennard-Jones.*

La Fig. II.12**a** muestra el comportamiento del potencial de Lennard-Jones. El valor del parámetro σ tiene otra interpretación al del diámetro molecular ***d***. En efecto, la distancia σ es aquélla en la cual el potencial atractivo es compensado

por el repulsivo, dando un valor de ϕ = 0. Como este potencial tiene la forma general (considerando n = 6 y m = 12)

$$\phi = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

Se puede obtener rápidamente la siguiente expresión para σ

$$\sigma = \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{6}}$$

En la figura II.12**b** se presenta cómo es la medida de la probabilidad de hallar una partícula a la distancia r de una de referencia. A diferencia del caso previo, la "probabilidad" de hallarla a distancias menores que σ ya ***no es nula*** por el hecho que éstas pueden "***interpenetrarse***" cierta extensión. Esto se debe a que ahora en este caso el potencial repulsivo no es infinito como en el modelo de esferas duras, con o sin atracción. A mayor temperatura, debe esperarse una mayor energía cinética y por ende una mayor probabilidad de que las moléculas se acerquen a distancias menores que σ.
De manera similar al caso del potencial de esferas duras atractivas, ahora existen fuerzas de atracción, incrementando la chance de hallar un número local de moléculas en el entorno de la de referencia comparada con el número de moléculas existentes en la unidad de volumen $ñ_0$. Esta chance disminuye a medida que nos alejamos de la partícula de referencia por el papel de la energía térmica kT. Al incrementar la temperatura, el número local de moléculas disminuye, y a temperaturas elevadas, el comportamiento se asemeja al de las esferas duras sin atracción.

El comportamiento del integrando es ahora más complejo que en el caso 2, tal como se puede apreciar en la figura II.12**c.** Los cambios alrededor de la distancia σ ya no son abruptos, pero están modulados por la energía térmica a través de la temperatura del gas. Luego se observa un crecimiento del integrando hasta que se anula a $r \rightarrow \infty$, resultado compresible si se tiene en cuenta que el potencial tiende a cero en ese límite.
Estos factores se ven reflejados en la dependencia del segundo coeficiente del virial (figura **d**) con la temperatura. Este potencial predice que el segundo

coeficiente del virial debería crecer con T, pero no acercarse a un valor constante. El análisis muestra que B_V pasa por un máximo para luego experimentar una disminución lenta con la temperatura, tal como se observa experimentalmente. La explicación de este comportamiento puede lograrse con el apoyo de la mecánica cuántica.